

## PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIV.

---

*I. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie;  
von Max Planck.*

Vierte Abhandlung.

Gesetze des electrochemischen Gleichgewichts.

---

Einleitung.

Wenn der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie allgemeine Gültigkeit besitzt, wenn es also unter allen verschiedenartigen in der Natur wirksamen Kräften keine einzige gibt, durch deren Benutzung sich Wärme ohne Compensation aus einem kälteren in einen wärmeren Körper schaffen lässt, so muss sich die Bedeutung des Princip der Vermehrung der Entropie auf sämtliche Naturkräfte erstrecken, und es ist zu erwarten, dass man daraus, wie bei thermischen und chemischen, ebenso auch bei electrischen und anderen Vorgängen auf die Grundbedingungen für das Gleichgewicht und für die Richtung einer von selbst eintretenden Veränderung schliessen kann. Diese Folgerung habe ich in der vorliegenden Abhandlung für electrochemische Vorgänge geprüft und sie in allen Punkten, wo die Erfahrung eine bestimmte Entscheidung zulässt, bestätigt gefunden. Daraus wird dann bis auf weiteres zu schliessen sein, dass auch in den übrigen Punkten dieselbe Theorie sich bewähren wird.<sup>1)</sup>

1) C. Neumann, Ber. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 2. März 1891, p. 135, hat neuerdings das Princip der Vermehrung der Entropie als sehr bedenklich bezeichnet. Es ist mir aber trotz sorgfältiger Bemühung einstweilen nicht gelungen, in seinen scharfsinnigen Ausführungen auch nur Einen Punkt ausfindig zu machen, der einen Widerspruch mit diesem Princip aufweist. Vermuthlich gründet sich also das Bedenken auf die

Wenn daher im Folgenden auch in vieler Beziehung Bekanntes berührt wird, so scheint es mir doch von allgemeinerem Interesse zu sein, die verschiedenen Arten des electrochemischen Gleichgewichts, wie sie bei der Berührung heterogener Leiter (Metalle, Electrolyte) auftreten können, unter dem angegebenen neuen Gesichtspunkt systematisch zusammenzustellen. Am fruchtbarsten gestalten sich die Resultate für verdünnte Lösungen, da deren Entropie durch die thermodynamischen Untersuchungen bereits bekannt ist. Sie führen einestheils zu einer neuen, von den üblichen Anschauungen unabhängigen Bestätigung der von W. Nernst aufgestellten Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen in Lösungen und an unpolarisirbaren Electroden, wodurch bekanntlich die von H. v. Helmholtz begründete Theorie der Concentrationsketten noch weiter specialisirt wird, andernteils zu entsprechenden, aber nicht so weit gehenden Sätzen über polarisirbare Electroden, die sich zum Theil mit den von G. Lippmann, H. v. Helmholtz und E. Warburg aufgestellten Theorien decken und auch im Zusammenhang mit denselben besprochen sind.

#### § 1. Allgemeine Definition und Eigenschaften der Entropie.

Die Erfahrung, dass in allen Processen der Natur, wenigstens der anorganischen, sich ein gewisser Fortschritt ausdrückt, sodass eine vollständige Rückkehr der Welt in einen vorher einmal innegehabten Zustand unmöglich ist, hat zu folgendem Satze geführt: es existirt eine Function, abhängig von dem jeweiligen Zustande der Welt, deren Werth durch die in der Natur vor sich gehenden Veränderungen stets vergrössert wird; dies ist das zuerst von Clausius ausgesprochene Princip, das den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildet. Nennen wir jene Function Entropie, so haben wir damit zugleich die bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse einzig mögliche Definition dieses Begriffes

in dem Princip enthaltene grosse Verallgemeinerung; aber diese erscheint mir gerade als ein entscheidender Vorzug, da sie zunächst eine sehr einfache und präzise Fassung des zweiten Hauptsatzes, und dann eben dadurch eine Reihe von weiteren Folgerungen ermöglicht, die sich an der Erfahrung prüfen lassen.



in seiner allgemeinsten Bedeutung ausgesprochen. Das Wachsthum der Entropie schliesst offenbar jede Rückkehr der Welt in einen ihrer früheren Zustände aus.

Wenn wir auch nicht im Stande sind, den allgemeinen Ausdruck der Entropiefunction anzugeben, so kennen wir doch von ihm schon einige Eigenschaften. Die erste ist, dass die Entropie der Welt durch eine Summe von Functionen dargestellt wird, deren jede sich nur auf einen einzelnen Körper (oder Körpertheil) bezieht. Nennen wir ein solches Glied der Summe die Entropie des betreffenden Körpers, so ist die Entropie der Welt gleich der Summe der Entropieen aller Körper. Wenn wir nun einen Process ins Auge fassen, an dem nur eine beschränkte Anzahl von Körpern theilhaft ist, so dürfen wir das Princip der Vermehrung der Entropie für diese Körper allein aussprechen, da dann der Zustand aller übrigen Körper des Weltalls und somit auch ihre Entropieen als constant betrachtet werden können, ohne den Verlauf des Processes zu alteriren.

Eine zweite Eigenschaft der Entropie eines Körpers ist die, dass ihr Werth weder von seinem Bewegungszustand, noch von solchen Kräften abhängt, welche diesen Bewegungszustand zu ändern streben, also z. B. nicht von der Schwere und nicht von den ponderomotorischen Kräften electrischen oder magnetischen Ursprungs. Denn jeder Process, der nur mechanische Aenderungen umfasst, lässt sich vollständig rückgängig machen und kann infolge dessen nicht mit einer Vermehrung der Entropie verbunden sein, sondern muss deren Werth unberührt lassen. Ein solcher Process bildet übrigens, wie alle reversibeln Processe, immer nur einen idealen Grenzfall, schon deshalb, weil Reibungsvorgänge, die stets mit Entropievermehrung verbunden sind, niemals ganz vermieden werden können. — Dagegen wird die Entropie eines Körpers abhängen von dessen gesammten inneren Zustand: der Temperatur, Dichte, molecularen Zusammensetzung, electrischen Ladung u. s. w.

So lange man sich auf thermische und thermodynamische Veränderungen beschränkt, wird die Entropie durch den bekannten, zuerst von Clausius aufgestellten Differentialausdruck vollständig definirt. Wenn z. B. die Veränderung

darin besteht, dass von einem Körper mit der Temperatur  $\vartheta_1$  die unendlich kleine Wärmemenge  $Q$  auf einen zweiten Körper mit der Temperatur  $\vartheta_2$  übergeht, so nimmt die Entropie des ersten Körpers dadurch ab um  $Q/\vartheta_1$ , die Entropie des zweiten nimmt aber zu um  $Q/\vartheta_2$ , sodass die gesammte Entropieänderung beträgt:

$$Q \cdot \left( \frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1} \right).$$

Wenn nun  $\vartheta_1 > \vartheta_2$ , so ist dieser Betrag positiv, die Veränderung kann also in der Natur stattfinden; ist  $\vartheta_1 = \vartheta_2$ , so ist die Veränderung umkehrbar; ist aber  $\vartheta_1 < \vartheta_2$ , so ist sie, für sich allein genommen, unmöglich. Um in diesem Falle die Wärme  $Q$  aus dem ersten in den zweiten Körper zu schaffen, muss zugleich eine als Compensation dienende andere, mit Entropievermehrung verbundene Veränderung stattfinden, von solcher Beschaffenheit, dass die Aenderung der Gesamtentropie positiv oder wenigstens 0 wird. Dann liefert offenbar der obige Ausdruck das Maass für die mindestens erforderliche Compensation.

Ziehen wir nun aber auch electriche Vorgänge in den Kreis der Betrachtungen, so wird der Ausdruck der Entropie entsprechend zu verallgemeinern sein. Zu der bisherigen thermodynamischen Entropie gesellt sich die electriche Entropie, die dadurch definirt ist, dass bei allen in der Natur stattfindenden Veränderungen die Summe der gesammten thermodynamischen und electricen Entropieen an Grösse zunimmt. Nehmen wir auch hierfür ein einfaches Beispiel.

Wenn ein schwacher galvanischer Strom, ohne merkliche Joule'sche Wärme, eine Zeit lang durch die auf der Temperatur  $\vartheta$  befindliche Löthstelle zweier Metalle in solcher Richtung strömt, dass durch ihn eine Peltier'sche Erwärmung  $Q$  der Löthstelle bewirkt wird, so wird dadurch — ohne dass man nach der Ursache des Phänomens zu fragen braucht — die thermodynamische Entropie der Metalle an der Löthstelle um  $Q/\vartheta$  vergrössert. Der Process ist aber umkehrbar, daher ist die Aenderung der Gesamtentropie gleich Null, und daraus folgt, dass gleichzeitig die electriche Entropie um  $Q/\vartheta$  verkleinert wird. Dies kann nur dadurch bedingt sein, dass eine gewisse Electricitätsmenge aus dem

einen Metall ins andere tritt. Denn dies ist erfahrungsgemäss die einzige electriche Veränderung, welche die besprochene thermische begleitet und begleiten muss; denn sie allein bestimmt das Phänomen vollständig, namentlich kommt es nicht auf den weiteren örtlichen und zeitlichen Verlauf des Stromes an.

Es sollte hier nur an einem einfachen Fall die Existenz der electriche Entropie nachgewiesen werden; einen speciellen Ausdruck für sie werden wir erst im fernerer Verlaufe unserer Betrachtungen einführen. (Vgl. unten p. 399).

§ 2. Ableitung der Hauptgleichung für den zu betrachtenden Fall.

Wir werden im Folgenden unsere Vorstellungen immer richten auf ein System von electriche verbundenen Leitern, die einen einfach oder mehrfach zusammenhängenden Raum bilden (offene, einfach geschlossene oder verzweigte galvanische Kette), doch so, dass es keine Stellen gibt, wo sich mehr als 2 Leiter gleichzeitig berühren. Das ganze System befinde sich im mechanischen Gleichgewicht und auf gemeinsamer Temperatur  $\vartheta$  und sei umgeben von einem Isolator (z. B. Luft) von der gleichen Temperatur. Es möge hier gleich vorgreifend bemerkt werden, dass der electriche Einfluss des Isolators niemals in Betracht kommen wird, da wir die Beschaffenheit der an ihn grenzenden Leiterflächen stets ungeändert lassen werden. Eben deshalb werden wir freilich auch nichts über diese Beschaffenheit erfahren.

Wenn nun mit dem beschriebenen System in der Natur irgend eine Veränderung thermischer, chemischer oder electriche Art vor sich geht, so ist sie nach unserem Princip jedenfalls so gerichtet, dass die Gesamtentropie (des Leitersystems und des Isolators) vergrössert wird. Dadurch erhalten wir sogleich den Satz, der eine für das Gleichgewicht des Ganzen hinreichende Bedingung ausspricht. Ist nämlich ein bestimmter Zustand des Systems gegeben, von der Beschaffenheit, dass unter allen denkbaren Veränderungen des Zustandes keine einzige existirt, die eine Vermehrung der Gesamtentropie herbeiführen würde, so kann thatsächlich gar keine Veränderung eintreten.

Hierbei müssen natürlich zunächst alle die unendlich verschiedenen unter den gegebenen Verhältnissen möglichen Veränderungen berücksichtigt werden; es wird aber auch gestattet sein, solche Veränderungen ausser Betracht zu lassen, von denen man schon von vornherein aus irgend welchen Gründen weiss, dass sie in der Natur nicht stattfinden, und dies erleichtert jedesmal die Rechnung in hohem Grade.

Es ist indess wohl nicht überflüssig, wiederholt zu betonen, dass in diesem Satze nur eine hinreichende, nicht eine nothwendige Bedingung des Gleichgewichts ausgesprochen ist; d. h. es kann wohl vorkommen, dass in einem System Gleichgewicht stattfindet, ohne dass die Bedingung des absoluten Maximums der Entropie erfüllt ist. Man darf also aus der thatsächlichen Feststellung solcher Gleichgewichtszustände keinen Einwand gegen die Gültigkeit des Entropieprinzips herleiten. Die Erscheinungen der Uebersättigung, Unterkühlung, sowie jede unbeständige chemische Verbindung liefern Beispiele<sup>1)</sup> für diesen Fall, vielleicht lassen sich auch gewisse scheinbare Abweichungen von den Gesetzen der Gleichgewichtszustände verdünnter Lösungen, besonders fester, auf diesen Umstand zurückführen.

Zur Erklärung derartiger Erscheinungen reicht das Entropieprincip nicht aus; sie haben alle das gemein, dass sie eine gewisse Verzögerung der Herstellung des absoluten, dem Maximum der Entropie entsprechenden Gleichgewichtszustandes darstellen, sowie etwa in der Mechanik der Uebergang in das stabile Gleichgewicht durch gewisse Einflüsse, z. B. durch Reibung, verzögert oder verhindert werden kann. Wir werden von ihnen im Folgenden ganz absehen können, da sie beim electrochemischen Gleichgewicht wegen der leichten Beweglichkeit der Electricität und der dadurch bedingten schnellen Herstellung des electrischen Gleichgewichts keine Rolle spielen.

Bezeichnen wir also mit  $S$  die Gesamtentropie unseres Leitersystems, mit  $S'$  die Entropie des umgebenden Isolators,

1) Vgl. auch das merkwürdige Verhalten des gelben Phosphors. E. Riecke, Zeitschr. f. physikal. Chem. 7. p. 115. 1891; ferner besonders die Arbeiten von Bakhuis Roozeboom, die neueste: Arch. néerl. 24. p. 233. 1891. Beibl. 15. p. 299. 1891.

so ist eine hinreichende Bedingung des Gleichgewichts ausgesprochen in der Bedingung:

$$\delta S + \delta S' \leq 0,$$

vorausgesetzt, dass dieselbe gültig ist für jede beliebige unter den gegebenen Verhältnissen mögliche unendlich kleine Veränderung.

Die Entropie  $S'$  des umgebenden Mediums kann nur durch Wärmeaufnahme oder -abgabe an das Leitersystem geändert werden; denn Electricität wird von dem Medium überhaupt nicht aufgenommen, und eine Compression oder Ausdehnung, die allenfalls eintreten kann, ändert, da sie mechanisch umkehrbar ist, nichts an dem Werthe der Entropie. Wir haben daher:

$$\delta S' = \frac{Q}{\vartheta},$$

wobei  $Q$  die während der Veränderung aus dem Leitersystem in den Isolator übergegangene Wärme bezeichnet.

Berücksichtigen wir nun weiter, dass nur solche Veränderungen in Betracht kommen können, die dem Princip der Erhaltung der Energie Genüge leisten. Die gesammte Energie des Leitersystems:  $U$  kann nur durch äussere Wirkungen verändert werden. Dieselben bestehen einmal in der Abgabe der Wärme  $Q$  an das umgebende Medium, ausserdem nur in äusserer mechanischer Arbeit. Bezeichnen wir also mit  $A$  die während der Zustandsänderung von dem Leitersystem bei der Ueberwindung äusserer Kräfte geleistete mechanische Arbeit, so ist:

$$(1) \quad \delta U = -Q - A.$$

Aus dieser Gleichung kann offenbar, bei einer ganz beliebig angenommenen Zustandsänderung des Leitersystems,  $Q$  immer so bestimmt werden, dass dem Energieprincip genügt wird; d. h. man kann die Wärmeabgabe an das umgebende Medium immer so einrichten, dass das Leitersystem selber eine ganz beliebige Zustandsänderung erfährt. Von diesem Satze wollen wir im Folgenden überall Gebrauch machen; wir brauchen dann bei der Aufstellung der Zustandsänderung des Leitersystems auf das Energieprincip gar keine Rücksicht zu nehmen, sondern können uns, indem wir nur die Verfügung über den Werth von  $Q$  zu diesem Zwecke

offen halten, für jeden einzelnen Fall den passenden Werth von  $Q$  aus der letzten Gleichung hergenommen denken. Wenn wir z. B. den Durchgang von Electricität durch eine Electrode in einen Electrolyten betrachten, so dürfen wir von der durch die Wärmetönung bedingten Temperaturänderung ganz absehen, da wir die entstandene Wärme in das umgebende Medium abgeleitet denken können.

Durch Substitution des Werthes von  $Q$  in den obigen Ausdruck von  $\delta S'$  erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta S - \frac{\delta U + A}{\vartheta} \leq 0,$$

in welcher nunmehr nur solche Grössen vorkommen, die sich auf den Zustand des Leitersystems selber beziehen.

Diese Bedingung reducirt sich für viele Fälle auf eine noch einfachere Form. Häufig sind die Veränderungen, welche in dem System eintreten können, derart, dass sie nach beiden Richtungen hin stattfinden können, nämlich dass zu einem System von Variationen  $\delta$  der Variablen des Zustandes auch die entgegengesetzten Variationen  $-\delta$  von vornherein möglich, d. h. mit den gegebenen Bedingungen verträglich sind. In diesem Falle kann offenbar die letzte Bedingung nur dadurch erfüllt werden, dass für alle möglichen Veränderungen:

$$(2) \quad \delta S - \frac{\delta U + A}{\vartheta} = 0.$$

Denn hätte man ein System von Variationen, welche den Ausdruck links  $< 0$  machten, so brauchte man nur die entgegengesetzte zu nehmen, um eine Veränderung zu erhalten, die der Bedingung nicht genügt. Da sich unsere folgenden Untersuchungen durchaus auf derartige Veränderungen  $\delta$  beschränken werden, deren Vorzeichen auch umgekehrt werden kann<sup>1)</sup>, so haben wir stets die letzte Form der Gleichgewichtsbedingung zu benutzen.

Es versteht sich, dass die Schlüsse, welche sich aus dieser Gleichung ziehen lassen, um so weitgehender ausfallen werden, je Genaueres wir wissen einerseits von den Grössen

1) Hierdurch sind z. B. alle diejenigen Zustände galvanischer Ketten ausgeschlossen, in denen der entgegengesetzte Strom nicht die gerade entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt.

$U$  und  $S$  als Functionen der unabhängigen Variablen des Systems, andererseits von den Variationen  $\delta$  dieser Variablen, welche durch irgend eine specielle Veränderung des Zustandes gleichzeitig bedingt werden. Obwohl in beiden Beziehungen unsere Kenntnisse zur Zeit noch sehr beschränkt sind, wird es doch von Nutzen sein, schon jetzt die wichtigsten Folgerungen ins Auge zu fassen, welche sich aus der hier entwickelten, auf verhältnissmässig breiter Grundlage fundirten Theorie ergeben. Sicher ist aber, dass in dem Maasse, wie sich die Erfahrungen in den genannten beiden Punkten mehrten, die Anwendung der Theorie auf die Bedingungen des Gleichgewichts inhaltreichere Resultate liefern wird.

Fassen wir zunächst das Hauptsächliche in betreff der Energie  $U$  und Entropie  $S$  zusammen. Jede dieser Grössen besteht einmal aus einem von der Electricität unabhängigen Theil: der „molecularen“ (thermodynamisch-chemischen) Energie, bez. Entropie, identisch mit den gewöhnlich als innere Energie und Entropie bezeichneten Functionen. Beim Wegfall der electrischen Wirkungen hat dieser Theil allein Bedeutung; in der That überzeugt man sich unmittelbar, dass dann die Gleichung (2) die bekannte thermodynamisch-chemische Gleichgewichtsbedingung liefert.<sup>1)</sup> Im allgemeineren Fall treten aber noch andere Glieder hinzu, nämlich zur molecularen Energie zunächst die electrostatische Energie. Dieselbe ist vollständig bekannt; ihr Betrag ist das electrostatische Potential:

$$\frac{1}{2} \sum \sum \frac{\eta \eta'}{r}$$

zu summiren über alle Combinationen zweier in der Entfernung  $r$  befindlichen freien Electricitätstheilchen  $\eta$  und  $\eta'$ , eine jede Combination doppelt genommen. Bei einer veränderten Anordnung der Electricität im ruhenden Leitersystem ist also die Aenderung der electrostatischen Energie:

$$(3) \quad \frac{1}{2} \sum \sum \frac{\eta' \delta \eta + \eta \delta \eta'}{r} = \sum \delta \eta \sum \frac{\eta'}{r} = \sum \varphi \delta \eta,$$

wenn  $\varphi$  die Potentialfunction bezeichnet. Im letzten Ausdruck können  $\eta$  und  $\varphi$  sowohl im electrostatischen als auch im electromagnetischen Maass gemessen sein.

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 469. 1887.



Endlich müssen wir der Allgemeinheit halber noch die Möglichkeit einer dritten Energieart offen halten, die auf einer directen Wechselwirkung zwischen den ponderabeln Molecülen und der Electricität beruht und die ich bei einer früheren Veranlassung als „electromoleculare“ Energie bezeichnet habe. Wir wissen zunächst über sie nichts weiter, als dass sie von der Form sein wird:

$$(4) \quad \sum u \eta,$$

worin  $u$  von der molecularen (chemischen, thermischen) Beschaffenheit der Substanz abhängt, in welcher sich das Electricitätstheilchen  $\eta$  befindet.

Aehnlich wie der Ausdruck für die Energie wird sich auch der für die Entropie bei Berücksichtigung der Electricität verallgemeinern, nur mit dem Unterschied, dass das neu hinzutretende Glied: die electricische Entropie, dem im § 1 Gesagten gemäss, nicht abhängen kann von dem electrostatischen Potential, da sich electrostatische Energie in vollkommen umkehrbarer Weise in mechanische Arbeit verwandeln lässt, wie die Betrachtung jedes beweglichen Systems von electricisch geladenen Leitern lehrt. Die electricische Entropie wird also ebenso wie die electromoleculare Energie von folgender Form sein:

$$(5) \quad \sum s \eta,$$

wobei  $s$  nur von der molecularen Beschaffenheit der ponderabeln Substanz abhängt.

Um die vollständigen Werthe der Energie und Entropie zu erhalten, müssen die Summationen nicht blos über das Innere, sondern auch über die als sehr dünn anzunehmenden Grenzschichten der Leiter erstreckt werden, und in diesem Umstand liegt für die Nutzbarmachung der Theorie die grösste Schwierigkeit, da über die Anordnung der ponderabeln Molecüle und der Electricität in den Grenzschichten so gut wie nichts mit Sicherheit bekannt ist. Doch ist es in vielen Fällen möglich, diese Schwierigkeit zu eliminiren. Da nämlich die Zustandsänderung, welche der Gl. (2) zu Grunde liegt, völlig willkürlich gewählt werden kann, wenn sie nur mit den gegebenen Bedingungen des Systems verträglich ist, wird man sie oft, wenn auch bei weitem nicht

immer, derartig wählen können, dass die Beschaffenheit der Grenzschichten der einzelnen Leiter ganz ungeändert bleibt. Dadurch fallen dann die auf die Grenzschicht bezüglichen Glieder aus der Gleichung heraus. Ueberhaupt werden wir die zu untersuchenden Veränderungen immer so einfach als möglich wählen, um auch möglichst einfache Resultate zu erhalten.

Offenbar ergeben sich für ein bestimmtes Leitersystem immer gerade ebenso viel Gleichgewichtsbedingungen, als verschiedene Arten von Zustandsänderungen in die Gleichung (2) eingesetzt werden, und man kann daher auch von ebenso viel verschiedenen Arten des Gleichgewichts sprechen: von thermischem, chemischem, electricischem u. s. w. Gleichgewicht.<sup>1)</sup> Denn die Substitution einer bestimmten Zustandsänderung liefert immer die Bedingung dafür, dass gerade diese Zustandsänderung in der Natur nicht eintreten kann.

Soweit thermische und chemische Veränderungen unabhängig von den electricischen vor sich gehen können, liefern sie die Bedingungen des thermodynamisch-chemischen Gleichgewichts, die ich in der letzten Abhandlung untersucht habe. Im Folgenden werden wir ausschliesslich das electricische Gleichgewicht im Auge haben, und also immer solche Zustandsänderungen betrachten, welche einer veränderten Anordnung der Electricitäten im Leitersystem entsprechen. Die Temperatur  $\vartheta$  können<sup>2)</sup> und wollen wir dabei immer als ungeändert annehmen, sodass sich die Gleichung (2) einfacher so schreibt:

$$(I) \quad \delta(U - \vartheta S) + A = 0.$$

In dieser Form zeigt sich der enge Anschluss unserer Theorie an die von H. v. Helmholtz<sup>3)</sup> aufgestellte Theorie, da die Function  $U - \vartheta S$  als die gesammte freie Energie des Leitersystems zu bezeichnen ist.

1) Als electricischen Gleichgewichtszustand bezeichne ich jeden Zustand, in dem sich die Electricität in Ruhe befindet.

2) Dass mit dieser Annahme das Auftreten von Wärmetönungen an der Grenze zweier Leiter nicht ausgeschlossen ist, wurde schon oben p. 392 hervorgehoben.

3) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Acad. 2. Febr. 1882. Ges. Abhandl. 2. p. 977. 1883.

Die allereinfachste Zustandsänderung, die durch eine veränderte Anordnung der Electricität in unserem Leittersystem hervorgerufen werden kann, ist die, dass nur im Inneren eines einzigen homogenen Leiters eine Verschiebung von Electricität stattfindet, während im übrigen in allen Leitern des Systems, einschliesslich der Grenzschichten, alles unverändert bleibt. Man kann sich diese Zustandsänderung immer dadurch erfolgt denken, dass an verschiedenen Stellen im Inneren des betreffenden Leiters die (positiven oder negativen) Electricitätsmengen  $\delta \eta$  auftreten. Da das System isolirt gehalten wird, so muss dabei die Bedingung gelten:

$$\sum \delta \eta = 0.$$

Benützen wir nun die Gleichgewichtsbedingung (I), so ergibt sich zunächst, dass von der Energie  $U$  wie auch von der Entropie  $S$  des Systems sämtliche Theile ungeändert bleiben bis auf die electrostatische Energie; denn auch die electromoleculare Energie und Entropie können sich nicht ändern, weil die Electricität in dem nämlichen homogenen Leiter bleibt. Da auch die äussere mechanische Arbeit  $A = 0$  (wie überhaupt bei den meisten folgenden Zustandsänderungen), so ist nach (I) die Aenderung der electrostatischen Energie (3):

$$\sum \varphi \delta \eta = 0,$$

oder, in Verbindung mit der letzten Bedingungsgleichung:

$$\varphi = \text{const.},$$

also die Potentialfunction ist im ganzen betrachteten Leiter constant.

Offenbar kann unter denselben Bedingungen dieselbe Schlussfolgerung auch auf den Fall angewendet werden, dass der Leiter, in dem die electricische Veränderung stattfindet, aus mehreren Stücken besteht, die durch beliebige andere Leiter getrennt sind. Dann ist die Summirung  $\Sigma$  über alle einzelnen Stücke des Leiters auszudehnen, und wir erhalten den Satz: Wenn in einem System von homogenen, in Contact befindlichen Leitern zwischen verschiedenen Stücken eines bestimmten Leiters ein Austausch von Electricität möglich ist, bei dem die Beschaffenheit der dazwischen liegenden Grenzschichten, sowie der innere moleculare Zustand

aller Leiter ungeändert bleibt, (thermische Effecte sind nach dem vorigen zugelassen) so besitzen alle Stücke des Leiters das nämliche Potential  $\varphi$ . Die angegebene Bedingung wird nur von metallisch leitenden Körpern erfüllt, für sie allein gilt also der abgeleitete Satz, welcher das Volta'sche Spannungsgesetz ausspricht.

Man muss natürlich daraus auch umgekehrt schliessen: In einem im electrischen Gleichgewicht befindlichen Leittersystem (z. B. offene Kette), das dem Volta'schen Spannungsgesetz nicht folgt, wo also zwei verschiedene Stücke desselben Leiters verschiedenes Potential haben, muss jeder Uebergang von Electricität aus dem einen in das andere Stück, ausser von etwaigen thermischen Wirkungen, immer auch von einer Veränderung der Beschaffenheit der Grenzschichten oder des inneren molecularen Zustandes eines Leiters begleitet sein. Diese Veränderung kann sich in speciellen Fällen ausschliesslich auf die Grenzschichten, oder auch ausschliesslich auf das Innere der Leiter beziehen. Den ersten Fall finden wir verwirklicht bei polarisirbaren Electroden, so lange man sich innerhalb der Grenze der vollkommen umkehrbaren Polarisation hält, — hier ändern sich nur die Grenzschichten, nicht das Innere der Leiter —, den zweiten bei einer Concentrationskette; denn bei dieser besteht die moleculare Veränderung ausschliesslich darin, dass Salz aus dem Inneren einer Lösung in das Innere einer anderen von verschiedener Concentration übergeht, während die Grenzschichten ungeändert bleiben.

Wenden wir uns nun zunächst zu den metallisch leitenden Körpern.

### § 3. Contact zweier Metalle.

Die Zustandsänderung des Systems bestehe nun darin, dass eine (positive) Electricitätsmenge  $\delta E$  aus dem Inneren eines Metalls 1 durch die Grenzschicht hindurch in das Innere eines berührenden Metalls 2 tritt; die Grenzschicht selber kann als ungeändert angenommen werden. In Wirklichkeit wird eine solche Zustandsänderung zwar niemals vorkommen; denn die Electricitäten  $\delta E$  im 2., und  $-\delta E$  im ersten Metall werden nicht im Inneren der Metalle als freie Electricitäten

auftreten, sondern weiterfliessen (z. B. an die isolirte Oberfläche der Metalle, oder zum gegenseitigen Ausgleich auf anderem Wege). Es kommt hier aber nicht darauf an, ob die Zustandsänderung wirklich, sondern nur darauf, ob sie mit den gegebenen Bedingungen verträglich ist, und von diesen widerspricht keine der Annahme der geschilderten Zustandsänderung. Der besondere Vortheil, den sie gewährt, beruht darauf, dass die ganze Veränderung, und infolge dessen die Untersuchung sich nur auf das Innere der beiden Metalle erstreckt. Da nun die moleculare Beschaffenheit der beiden Metalle ganz ungeändert bleibt, so brauchen wir bei der Berechnung der Aenderungen  $\delta U$  und  $\delta S$  nur die von der Anordnung der Electricität abhängigen Theile dieser Grössen zu berücksichtigen. Dieselben sind, da das 1. Metall die Electricität  $-\delta E$ , das 2. die Electricität  $+\delta E$  empfangen hat, nach (3), (4) und (5) offenbar:

$$\delta U = (q_2 - q_1) \delta E + (u_2 - u_1) \delta E$$

$$\text{und:} \quad \delta S = (s_2 - s_1) \delta E.$$

Folglich nach Gleichung (I):

$$(q_2 - q_1) \delta E + (u_2 - u_1) \delta E - \vartheta (s_2 - s_1) \delta E = 0,$$

oder die Potentialdifferenz beider Metalle:

$$\begin{aligned} q_1 - q_2 &= \vartheta (s_1 - s_2) - (u_1 - u_2) \\ &= (\vartheta s_1 - u_1) - (\vartheta s_2 - u_2). \end{aligned}$$

Auch diese Gleichung spricht das Volta'sche Spannungsgesetz aus, da die Glieder der Differenz rechts nur von je einem Metall abhängen.

Die Wärmetönung (Peltier'sche Wärme) beim Durchgang der Electricität  $\delta E$  ergibt sich aus der Gleichung (1). Wir dürfen zu ihrer Berechnung denselben idealen Vorgang annehmen, den wir soeben betrachtet haben, da wir wissen, dass der Betrag der entwickelten Wärme nur abhängt von der Menge der Electricität, die durch die Contactfläche gegangen ist, nicht von ihrem sonstigen Verbleiben. Nennen wir also die beim Durchgang der Electricitätseinheit vom 1. zum 2. Metall frei werdende Peltier'sche Wärme  $\pi$ , so ist nach (1):

$$\begin{aligned} \pi \delta E &= Q = -\delta U = (q_1 - q_2) \delta E + (u_1 - u_2) \delta E \\ (6) \quad \pi &= (q_1 + u_1) - (q_2 + u_2). \end{aligned}$$

Also auch die Peltier'sche Wärme gehorcht dem Spannungsgesetz. Durch Substitution ergibt sich ferner:

$$s_1 - s_2 = \frac{\pi}{\vartheta},$$

d. h. die Peltier'sche Wärme ist proportional der Differenz der electrischen Entropieen der beiden Metalle, also der Entropieänderung, die durch den Uebergang der Electricität aus dem einen ins andere Metall bedingt ist.

Da  $\pi$  direct beobachtet werden kann, so hat man zur Berechnung der Potentialdifferenz der Metalle noch die Kenntniss ihrer electromolecularen Energie  $u$  nöthig; für diese ist aber ein Werth nicht ohne Weiteres zu gewinnen. Daher liefert uns die Theorie keinen bestimmten Aufschluss über diese Potentialdifferenz; es haben vielmehr in ihr noch ganz verschiedenartige Anschauungen nebeneinander Platz. Die Frage nach der Potentialdifferenz zweier Metalle ist, soviel ich sehe, auch heute noch nicht als entschieden zu betrachten, es lassen sich vielmehr alle bekannten Thatsachen mit den extremsten Anschauungen vereinigen.

Nach der Edlund'schen Contacttheorie wäre die Peltier'sche Wärme direct das Maass der Potentialdifferenz, also  $\pi = \varphi_1 - \varphi_2$ , und nach (6):  $u_1 = u_2$ , d. h. ein Unterschied der electromolecularen Energie wäre gar nicht vorhanden; man könnte dieselbe überhaupt weglassen. Dann würde die sogenannte Thomson'sche Wärme im Innern eines ungleich erwärmten durchströmten Leiters zurückzuführen sein auf electromotorische Kräfte<sup>1)</sup>, die im Innern eines ungleichmässig erwärmten Metalls auftreten könnten und die der Strom beim Durchfliessen des Metalls zu überwinden hätte.

Nach Faraday's chemischer Theorie dagegen wäre die Potentialdifferenz zweier Metalle  $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$ , die Peltier'sche Wärme  $\pi$  also nach (6) äquivalent der Differenz der electromolecularen Energieen:  $u_1 - u_2$ . Der Sitz der thermo-

1) Ich gebrauche die Ausdrücke „electromotorische Kraft“ (besser: Spannung) und „Potentialdifferenz“, wie es gewöhnlich geschieht, als synonym, im Gegensatz zu Pellat, der die „electromotorische Kraft“ zwischen zwei Metallen im wesentlichen durch die Grösse der Peltier'schen Wärme misst. Ann. chim. phys. (6) 19. p. 556. 1890.

electrischen Kräfte befände sich dann ausschliesslich im Innern der ungleichmässig erwärmten Leiter.

Zu diesen beiden Anschauungen habe ich vor einiger Zeit eine dritte, nicht weniger einfache, entwickelt, und ihre Durchführbarkeit gezeigt.<sup>1)</sup> Für sie ist charakteristisch die Annahme, dass im Innern eines ungleichmässig erwärmten Metalls keinerlei electromotorische Kräfte auftreten.<sup>2)</sup> Dann ist sowohl die Potentialdifferenz als auch die electromoleculare Energie bestimmt. Indess dürfte es noch immer verfrüht sein, sich endgültig zu Gunsten einer dieser Annahmen zu entscheiden.

Viel weiter reichende Schlüsse als für Metalle lassen sich aber aus unserer Theorie für verdünnte Lösungen ziehen; denn dort kennen wir einerseits die Ausdrücke der thermodynamischen Entropie und Energie, andererseits erlaubt die Anwendung des Faraday'schen Satzes, dass die Electricität in Electrolyten nur mit den Ionen, und zwar in bestimmten angebbaren Zahlenverhältnissen, wandert, die molecularen Aenderungen anzugeben, die einer bestimmten electrischen Veränderung entsprechen.

#### §. 4. Ungleichmässig concentrirter Electrolyt.

Der Zustand eines aus verschiedenen gelösten Stoffen zusammengesetzten ungleichmässig concentrirten Electrolyten hänge nur von einer geradlinigen Coordinate  $x$  ab, sodass die Concentration eines jeden der gelösten Salze, Säuren oder Basen als Function von  $x$  gegeben sei. Wir fragen nach den Bedingungen des electrischen Gleichgewichts.

Dabei müssen wir noch eine Vorfrage erledigen. Der Zustand, von dem wir hier ausgehen, ist offenbar gar nicht der eines absoluten Gleichgewichts. Denn solange nicht die

1) M. Planck, Wied. Ann. 36. p. 624. 1889.

2) J. J. Thomson, Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie, Leipzig, p. 129. 1890, folgert aus der Existenz der Thomson'schen Wärme mit Hülfe der reciproken Beziehungen, dass electromotorische Kräfte in jedem Leiter auftreten müssen, dessen Temperatur nicht überall dieselbe ist; doch ist dieser Schluss nicht streng. Die Thomson'sche Wärme kann auch durch die Abhängigkeit der electromolecularen Energie (der „specifischen Wärme der Electricität“) von der Temperatur bedingt werden.



Concentrationen aller einzelnen gelösten Stoffe von  $x$  unabhängig sind, wird stets Diffusion eintreten. Wir dürfen also nicht erwarten, dass für jede beliebig angenommene Veränderung des Zustandes die gesammte Entropieänderung verschwinden wird: im Gegentheil wissen wir, dass für eine Veränderung, die im Sinne der fortschreitenden Diffusion angenommen wird, die Entropie zunimmt. Da nun die electrischen Verhältnisse jedenfalls von dem Concentrationszustand abhängen, so werden sie sich auch durch die Diffusion verändern, sodass wir streng genommen gar nicht von einem electrischen Gleichgewicht sprechen können.

Indessen lässt sich zeigen, dass wir auch in diesem Falle von der Gleichung (I) Gebrauch machen können, wenn wir nur die Thatsache in Rechnung ziehen, dass der Ausgleich der Concentrationen durch Diffusion so gut wie unendlich mal so viel Zeit beansprucht, als die Herstellung des electrischen Gleichgewichts, die ja nur einen sehr kurz dauernden galvanischen Strom erfordert. Es wird daher die von der Diffusion herrührende Aenderung der Anordnung der Electricität vernachlässigt und das electrische Gleichgewicht von dem Diffusionsgleichgewicht ganz getrennt werden dürfen. Betrachten wir nun in einer im electrischen Gleichgewicht befindlichen Lösung eine unendlich kleine Zustandsänderung, wie sie durch einen galvanischen Strom hervorgerufen wird, den man durch die Lösung fließen lässt, so darf die Gesammtentropie sich nicht ändern. Denn würde sie etwa zunehmen, so würde sich die Electricität von selber in der angenommenen Richtung in Bewegung setzen (im anderen Falle in entgegengesetzter Richtung), und wir hätten kein electrisches Gleichgewicht. Daraus folgt, dass wir für das electrische Gleichgewicht in einer ungleichmässig concentrirten Lösung unsere Formel (I) anwenden dürfen, vorausgesetzt nur, dass wir ihr nicht eine beliebige, sondern diejenige Zustandsänderung zu Grunde legen, welche durch einen die Lösung durchfließenden Strom allein hervorgebracht werden würde.

Wir lassen also die positive Electricitätsmenge  $\delta E$  von einer Stelle im Innern der Lösung, die wir mit 1 bezeichnen, nach einer anderen Stelle 2 der Lösung fließen und berechnen

die Folgerungen aus der Gleichung (I). Nach dem Faraday'schen Gesetz kann die Electricität  $\delta E$  nur mit den Ionen der gelösten Stoffe wandern; wir wollen der Einfachheit halber annehmen, dass sich sämtliche Ionen aller gelösten Stoffe an der Electricitätsleitung betheiligen. Diese Annahme ist nur in sehr verdünnten Lösungen erfüllt, für welche das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt, und zugleich nahezu alle gelösten Stoffe in ihre Ionen dissociirt sind. Daher beschränken wir uns im Folgenden ausschliesslich auf solche sehr verdünnte Lösungen.

Da hier, im Gegensatz zu der metallischen Leitung, die Electricität an der ponderablen Materie haftet, so erleiden die electromolecularen Theile der Energie und Entropie gar keine Aenderung, sie kommen also ganz in Wegfall, und wir haben die Grössen  $U$  und  $S$  einfach auf die electrostatische Energie und auf die thermodynamische Energie und Entropie zu beziehen. Für die Aenderung der electrostatischen Energie haben wir wieder nach (3) den Ausdruck  $(\varphi_2 - \varphi_1)\delta E$  zu setzen, für die anderen beiden Grössen benützen wir die Werthe, welche ich in der dritten Abhandlung, gerade für verdünnte Lösungen gültig, abgeleitet habe.<sup>1)</sup> Danach ist für irgend einen homogenen Theil der Lösung die Energie:

$$Nu + N'u' + N''u'' + \dots$$

und die Entropie:

$$N(s - \log C) + N'(s' - \log C') + N''(s'' - \log C'') + \dots$$

$N$  bezeichnet die Zahl der Molecüle des Lösungsmittels,  $N'$ ,  $N''$  . . ., alle unendlich klein gegen  $N$ , die Molecülzahlen der einzelnen gelösten Stoffe (Ionen), wobei jedoch das Moleculargewicht eines Stoffes nicht auf  $H_2 = 2$ , sondern auf  $H_2 = 242 \cdot 10^{-10}$  bezogen ist, weil dann 1 Molecül irgend eines Stoffes im vollkommenen Gaszustand bei der Temperatur 1 im Volumen 1 den Druck 1 ausübt. Ferner bedeuten die Grössen  $C$  die numerischen Concentrationen, d. h.:

$$C = \frac{N}{N + N' + N'' + \dots}, \quad C' = \frac{N'}{N + N' + N'' + \dots},$$

$$C'' = \frac{N''}{N + N' + N'' + \dots}, \quad \dots$$

1) M. Planck, Wied. Ann. 32, p. 486, 488. 1887.

Die Grössen  $s$  und  $u$  endlich hängen nur von der Natur der gelösten Ionen und des Lösungsmittels, sowie von der Temperatur und dem Druck ab, und sind hier daher durchaus als constant zu betrachten.

Für eine Concentrationsänderung des betrachteten Theiles der Lösung erhalten wir hieraus, mit Berücksichtigung der Werthe von  $C, C', C'', \dots$  als Aenderungen der Energie und Entropie:

$$u \delta N + u' \delta N' + u'' \delta N'' + \dots \quad \text{und:} \\ (s - \log C) \delta N + (s' - \log C') \delta N' + (s'' - \log C'') \delta N'' + \dots$$

Diese Ausdrücke haben wir anzuwenden auf unseren Fall. Wenn in einer Schicht von der Länge  $dx$   $ndx, n'dx, n''dx, \dots$  Molecüle des Lösungsmittels und der gelösten Stoffe sich befinden, so sind diese Grössen für die  $N, N', N'', \dots$  einzusetzen; dabei ist zu bedenken, dass die Molecüle des Lösungsmittels vom galvanischen Strom nicht bewegt werden, also  $\delta N = 0$ .

Die beiden Grenzen der ganzen betrachteten Lösung: die mit 1 und 2 bezeichneten Stellen, erfahren noch eine besondere moleculare Veränderung dadurch, dass in 1 die freie Electricität  $\delta E$  verschwindet, während dieselbe Electricität in 2 auftritt. Dadurch werden an beiden Stellen bestimmte Veränderungen  $\delta$  der Molecülzahlen  $N', N'', \dots$  bewirkt, die wir durch die angehängten Indices 1 und 2 unterscheiden wollen.

Danach lautet der gesammte Werth von  $\delta(U - \vartheta S)$  oder  $\delta U - \vartheta \delta S$ , wie er in (I) einzusetzen ist, für unseren Fall:

$$(I) \quad \left\{ \begin{aligned} 0 &= (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E \\ &+ \int_{x_1}^{x_2} dx \{ (f' + \vartheta \log C') \delta n' + (f'' + \vartheta \log C'') \delta n'' + \dots \} \\ &+ (f' + \vartheta \log C'_1) \delta N'_1 + (f'' + \vartheta \log C''_1) \delta N''_1 + \dots \\ &+ (f' + \vartheta \log C'_2) \delta N'_2 + (f'' + \vartheta \log C''_2) \delta N''_2 + \dots \end{aligned} \right.$$

Hierbei ist  $x_2 > x_1$  angenommen und zur Abkürzung ist die Constante  $u - \vartheta s = f$  (freie Energie) gesetzt.

Es erübrigt nun noch, die Molecülzahländerungen festzustellen, die durch den Durchgang der positiven Electricität  $\delta E$  von der Stelle 1 durch alle Querschnitte der Lösung bis zur Stelle 2 bewirkt werden. Da alle Ionen sich an der

Electricitätsleitung betheiligen, so wird in irgend einem Querschnitt jedes dort befindliche Ion, jenachdem es Kation oder Anion ist, die Electricitätsmenge  $\pm a\epsilon$  mit sich führen, wo  $\epsilon$  die bekannte Ladung eines einwerthigen positiven Ions und  $a$  die Anzahl der Valenzen bezeichnet. Dann wird die von einer bestimmten Gattung der Ionen durch den Querschnitt geführte Electricitätsmenge bestimmt sein durch das Product von  $a\epsilon$  in die locale Concentration dieser Ionen und in ihre Geschwindigkeit. Letztere ist ihrerseits gegeben durch die „Beweglichkeit“ der Ionen, die zuerst von F. Kohlrausch für eine Reihe von Ionenarten festgestellt wurde, multiplicirt mit der Intensität des electricischen Feldes. Nennen wir also die Beweglichkeitsconstanten der Ionenarten, — einerlei ob diese positiv oder negativ geladen sind, —  $v', v'', \dots$ , so werden die von den Ionen der verschiedenen Arten gleichzeitig durch den Querschnitt geführten Electricitätsmengen (die positiven nach der einen, die negativen nach der anderen Seite) sich verhalten wie:

$$a' C' v' : a'' C'' v'' : \dots$$

Da nun in unserem Fall im Ganzen die Electricitätsmenge  $\delta E$  durch den Querschnitt geht, so ist der Betrag der von der ersten Ionenart hindurchgeführten Electricitätsmenge:

$$\frac{a' C' v'}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots} \delta E$$

und daraus folgt die Zahl der durch den Querschnitt gehenden Ionen erster Art<sup>1)</sup>, durch Division des vorstehenden Ausdrucks mit  $a'\epsilon$ :

$$\frac{C' v'}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots} \frac{\delta E}{\epsilon},$$

also beträgt die Aenderung ihrer Anzahl  $n' dx$  in einer Schicht  $dx$  der Lösung:

$$\delta n' dx = \mp \frac{\delta E}{\epsilon} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{C' v'}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots} \right) dx,$$

wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, jenachdem die  $n'$  Ionen positiv oder negativ geladen sind, da sie in diesen beiden Fällen in entgegengesetzten Richtungen wandern.

1) Ueber die experimentelle Rechtfertigung dieser Berechnungsweise vgl. schon Hittorf, Pogg. Ann. 103. p. 48. 1858.

Diese Werthe für  $\delta n'$ ,  $\delta n''$ , ... haben wir in die obige Gleichung einzusetzen, ferner für die beiden Grenzstellen 1 und 2 die Werthe:

$$\delta N_1' = \mp \frac{\delta E}{\varepsilon} \frac{C_1' v'}{a' C_1' v' + a'' C_1'' v'' + \dots}, \quad \delta N_1'' = \dots$$

und:

$$\delta N_2' = \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots}, \quad \delta N_2'' = \dots,$$

denn je nachdem eine Ionenart positiv oder negativ geladen ist, wird durch ihre Wanderung ihre Concentration an der Stelle 2 vermehrt oder vermindert; umgekehrt an der Stelle 1. Dadurch erhalten wir dann:

$$(8) \quad \begin{cases} (q_2 - q_1) \delta E \\ + \frac{\delta E}{\varepsilon} \int_{x_1}^{x_2} dx \cdot \left\{ \mp (f' + \vartheta \log C') \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{C' v'}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots} \right) \mp \dots \right\} \\ \mp \frac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \log C_1') \frac{C_1' v'}{a' C_1' v' + a'' C_1'' v'' + \dots} \mp \dots \\ \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \log C_2') \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots = 0; \end{cases}$$

und nach einer Umformung des Integrals durch partielle Integration:

$$q_1 - q_2 = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\pm v' \frac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \frac{\partial C''}{\partial x} \pm \dots}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots}$$

oder in anderer Form, wenn man nach  $x_2$  differentiirt und den Index 2 fortlässt:

$$(9) \quad - \frac{\partial q}{\partial x} = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \frac{\pm v' \frac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \frac{\partial C''}{\partial x} \pm \dots}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit demjenigen, welchen ich im Verfolg der von Nernst<sup>1)</sup> aufgestellten, auf die Wirkungen des osmotischen Druckes begründeten Theorie der Electricitätserregung in verdünnten Electrolyten abgeleitet habe<sup>2)</sup>, so findet man, abgesehen von einigen formellen Unterschieden, absolute Uebereinstimmung. Die a. a. O. mitgetheilte Formel lautet nämlich:

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889.

2) Planck, Wied. Ann. 39. p. 178. 1890.

$$(10) \quad -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{\partial (U-V)}{\partial x}}{U+V},$$

wobei  $\varphi$ ,  $x$  und  $\varepsilon$  dieselbe Bedeutung haben wie hier.  $R$ , der osmotische Druck eines Ions im Volumen 1, ist proportional der Temperatur  $\vartheta$ , und ausserdem einer von der Natur des Ions unabhängigen Constanten, die in dem hier für das Moleculargewicht benutzten Maasssystem (p. 402) = 1 ist. Die Functionen  $U$  und  $V$  sind folgendermaassen definirt:

$$\begin{aligned} U &= u'p' + u''p'' + \dots \\ V &= v'q' + v''q'' + \dots, \end{aligned}$$

wobei  $u$  die Beweglichkeitsconstante,  $p$  den osmotischen Druck eines positiven Ions,  $v$  und  $q$  die entsprechenden Grössen für ein negatives Ion bedeuten. Statt der osmotischen Drucke haben wir in der hier abgeleiteten Formel (9) die numerischen Concentrationen  $C$ , die ihnen ja proportional sind. Endlich ist die jetzige Formel insofern etwas allgemeiner, als sie auch auf mehrwerthige Ionen Rücksicht nimmt.

In dem speciellen Falle, dass nur ein einziger Electrolyt, bestehend aus einem  $\alpha'$ -werthigen Kation und einem  $\alpha''$ -werthigen Anion, vorhanden ist, hat man wegen der electrischen Ladungen der Ionen überall sehr angenähert:

$$\alpha' C' = \alpha'' C''$$

und durch Integration der Gl. (9):

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{\alpha'}{\alpha''} - \frac{v''}{v'}}{\frac{v'}{v'} + \frac{v''}{v''}} \log \frac{C_2'}{C_1'},$$

welcher Ausdruck zugleich die Potentialdifferenz zwischen zwei homogenen Lösungen des Electrolyten von den Concentrationen  $C_1'$  und  $C_2'$  angibt.

Die Uebereinstimmung der hier abgeleiteten Sätze mit den früher aus den Wirkungen des osmotischen Druckes gefolgerten ist die natürliche Folge davon, dass der osmotische Druck selber eine Consequenz des Principis der Vermehrung der Entropie ist.<sup>1)</sup> Die Einführung des osmotischen Druckes führt aber noch weiter, als die hier benutzten all-

1) Planck, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 187. 1890.

gemeinen Sätze; denn sie lehrt auch die Bewegungsercheinungen im Inneren einer ungleichmässig concentrirten Lösung kennen, auf deren Darstellung wir hier verzichten müssen, da das Entropieprincip über den zeitlichen Verlauf einer Zustandsänderung gar nichts aussagt. Aus diesem Grunde lässt sich auch die Potentialdifferenz zwischen zwei homogenen Lösungen verschiedener Electrolyte nicht aus dem Entropieprincip herleiten. Denn die oben, p. 401, von uns eingeführte Annahme, dass bei der Berechnung des electrischen Gleichgewichts der Vorgang der Diffusion ausser Acht zu lassen ist, verliert ihre Gültigkeit beim Vorhandensein einer Schicht mit sehr starkem Concentrationsgefälle, wie sie bei der Berührung zweier verschiedener Lösungen vorausgesetzt werden muss. In der That kommt man bei der Berechnung der Potentialdifferenz in diesem Falle mit der Gl. (10) nicht aus, sondern muss auf die allgemeineren Bewegungsgleichungen zurückgreifen, aus denen sich erst der stationäre Zustand der Trennungsschicht zwischen beiden Lösungen ergibt.<sup>1)</sup>

#### § 5. Umkehrbare Electroden.

Wenden wir uns schliesslich zur Betrachtung der Potentialdifferenz an der Grenzfläche eines metallischen Leiters und eines Electrolyten, so steht der Anwendung unserer Theorie als Hauptschwierigkeit die Frage gegenüber, welche chemische und electrische Veränderungen (die thermischen sind bekanntlich in unserer Formel eliminirt) an einer solchen Grenzfläche stattfinden, wenn Electricität durch sie hindurchgeht. Wir wollen zunächst im allgemeinen die Erscheinungen charakterisiren, welche sich in dieser Beziehung darbieten.

Wenn man durch Herstellung eines Contactes zwischen den Polen irgend einer aus homogenen Leitern bestehenden galvanischen Kette einen geschlossenen Strom herstellt und nun das System ganz sich selber überlässt, indem nur die Temperatur constant gehalten wird, so findet man im allgemeinen, dass sich die Stromintensität verändert, gewöhnlich

<sup>1)</sup> Planck, Wied. Ann. 40. p. 561. 1890.



verkleinert, um nach einer gewissen, kürzeren oder längeren, Zeit einen stationären Werth anzunehmen. In Bezug auf diesen stationären Zustand lassen sich offenbar folgende beiden Grenzfälle unterscheiden: 1. dass die Stromintensität bis auf Null herabgesunken ist (vollkommene Polarisation), 2. dass der Strom seinen ursprünglichen Werth ganz ungeändert behalten hat (unpolarisirbare Electroden).

Die Ursache der Veränderlichkeit der Stromintensität kann nur in einer durch den Strom selbst, direct oder indirect, hervorgerufenen Aenderung der Beschaffenheit der Oberflächen der Electrolyte liegen, da im Inneren eines jeden homogenen Leiters, sowie an der Berührungsfläche zweier Metalle durch den Strom nichts geändert wird; dieselbe wird jedenfalls zunächst veranlasst durch die Abscheidung, resp. Auflösung der Ionen, die nach dem Faraday'schen Gesetz in bestimmter angebbarer Weise stattfindet und die dann ihrerseits wieder andere secundäre Folgen nach sich ziehen kann, wodurch im allgemeinen sowohl eine Aenderung des Widerstandes, als auch eine solche der electromotorischen Kraft der Kette bedingt sein wird.

Unterbricht man nun die Schliessung, so wird sich in vielen Fällen — und auf diese richten wir gerade unser Hauptaugenmerk — die ganze durch den Strom verursachte Veränderung der Electroden nach einiger Zeit wieder vollständig verlieren, sodass diese wieder ihre anfängliche Beschaffenheit annehmen. Das kann nur durch locale physikalische oder chemische Wirkungen geschehen, die von dem electrischen Strome unabhängig verlaufen. Daher wird man auch bei einem dauernden Strome im allgemeinen annehmen müssen, dass ausser den Vorgängen, welche direct durch den Strom bewirkt werden und die eine gewisse Veränderung der Electrodenflächen hervorrufen, immer zugleich auch, unabhängig von ihnen, solche thätig sind, welche diesen Veränderungen entgegenwirken und sie theilweise rückgängig machen können. Auf die Unterscheidung dieser beiden Arten von Vorgängen kommt es im Folgenden hauptsächlich an.

Man kann also den oben beschriebenen stationären Strömungszustand betrachten als das schliessliche Resultat des Zusammenwirkens zweier entgegengesetzter Vorgänge, indem

dabei die von dem Strom hervorgerufene Veränderung immer gerade wieder compensirt wird durch die gleichzeitig stattfindenden, vom Strome unabhängigen Processe localer Natur. Dann lassen sich die beiden oben genannten Grenzfälle in der Weise veranschaulichen, dass im ersten Fall: dem der vollkommenen Polarisation, die ersteren Vorgänge, im zweiten Fall: dem der unpolarisirbaren Electroden, die letzteren weit- aus überwiegen. Denn im ersten Fall bestimmt der Strom allein den Zustand der Electroden, im zweiten hat er gar keinen Einfluss darauf.

Beide Grenzfälle sind aber nur ideal. Denn einerseits: bei polarisirbaren Electroden (z. B. Hg in  $\text{SO}_4\text{H}_2$  aq.) bleiben bekanntlich immer noch ganz schwache Stromreste bestehen, die dazu dienen, um die immerhin noch merkbaren localen Wirkungen (Diffusion, chemische Vorgänge) wieder zu beseitigen<sup>1)</sup>, und andererseits: bei unpolarisirbaren Electroden kann man die localen Wirkungen (namentlich Diffusion) niemals so stark annehmen, dass die Beschaffenheit der Electrodenfläche absolut ungeändert bleibt. Nehmen wir z. B. Zn in  $\text{ZnSO}_4$ , so wird sich durch einen Strom die Electrode immer zunächst verändern: ist Zn Anode, so wird, infolge der Wanderung von  $\text{SO}_4$  zum Zn, die Lösung an der Electrode zunächst concentrirter, im entgegengesetzten Falle wird sie verdünnter, und ehe durch Diffusion aus dem Inneren der Lösung die Konzentrationsänderung ausgeglichen, resp. auf eine grössere Strecke hin vertheilt werden kann, muss ein Konzentrationsunterschied überhaupt erst vorhanden sein.

Trotzdem werden in vielen Ketten die beiden geschilderten Grenzfälle so nahezu erreicht, dass man auf sie unbedenklich die idealen Voraussetzungen anwenden darf. Gerade diese Grenzfälle bieten sich nun der Theorie als besonders geeignet zur Untersuchung dar, da die für sie geltenden Bedingungen leichter zu übersehen sind, als im allgemeinen Falle. Beide entsprechen vollkommen umkehrbaren Processen; denn eine unpolarisirebare Electrode ändert sich überhaupt nicht, und eine im strengen Sinne vollkommen polari-

1) Hierher gehört auch die electrolytische Convection. H. von Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 489. 1873; Wiss. Abh. 1. p. 828. 1882.

sirbare Electrode kann, wenn sie einmal polarisirt ist, nur dadurch in ihren natürlichen Zustand zurückgebracht werden, dass man einen dem polarisirenden entgegengesetzten Strom, den sogenannten Depolarisationsstrom, hindurchgehen lässt, also den umgekehrten Process ausführt.<sup>1)</sup> In Wirklichkeit wird zwar durch eine polarisirbare Electrode niemals genau dieselbe Electricitätsmenge wieder gewonnen, die zur Polarisation aufgewendet wurde, doch gilt dies unter gewissen Voraussetzungen sehr angenähert. Näheres darüber weiter unten im § 7.

#### § 6. Unpolarisirbare Electroden.

Wenn die Beschaffenheit einer Electrode durch einen in beliebiger Richtung hindurchgehenden Strom nicht geändert wird, so kann auch die Potentialdifferenz sich nicht ändern, und die Electrode ist unpolarisierbar. Wir betrachten im Folgenden eine solche unpolarisirbare Electrode, die sich im electrischen Gleichgewicht befindet. Dieser Fall kann in doppelter Weise realisirt werden, je nachdem die Electrode in Bezug auf das Kation ( $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$ ) oder in Bezug auf das Anion ( $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{ZnCl}_2$ ) umkehrbar ist.<sup>2)</sup> Wir wollen die Anschauung fixiren durch die Betrachtung eines Metalles, das in eine gleichmässig concentrirte Lösung eines Salzes desselben Metalles getaucht ist, und ein Glied einer offenen Kette bildet. Die Lösung nehmen wir gleich als sehr verdünnt an, um unsere obigen Gleichungen auch hier verwerthen zu können. Dann muss für jede mit den gegebenen Bedingungen verträgliche Veränderung des Systems die Gleichung (I) gelten.

Als Veränderung wählen wir nun zunächst diejenige, welche eintritt, wenn die positive Electricitätsmenge  $\delta E$  von einer Stelle 1 im Inneren des Metalles in eine Stelle 2 im Inneren der Lösung übergeht. Nach dem Faraday'schen Gesetz ist damit nothwendig verbunden die Auflösung einer bestimmten Menge des Metalles, die dann in der Form von

1) Ich nehme also den Begriff der umkehrbaren Electroden etwas weiter als Nernst, der ihn nur auf unpolarisirbare Electroden anwendet. Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 147. 1889.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 148. 1889.

positiv geladenen Ionen in der Lösung auftritt. Die negativen Ionen verbleiben in der Lösung, wandern aber alle etwas nach der Electrode zu, sodass die Lösung an der Electrode, die in diesem Falle Anode ist, jedenfalls etwas concentrirter wird. Dadurch ist also eine gewisse Aenderung der molecularen (und auch der electrischen) Beschaffenheit der Electrode bedingt, und diese Aenderung muss in der Gl. (I) mit berücksichtigt werden; sie lässt sich ohne näheres Eingehen auf die unmittelbar an der Electrodenfläche stattfindenden Verhältnisse nicht angeben.

Allein, da die Electrode unpolarisierbar ist, können wir unsere Aufgabe dadurch vereinfachen, dass wir dem beschriebenen Vorgang gleich einen zweiten hinzufügen, nämlich den, dass sich die Aenderung, soweit sie die Beschaffenheit der Electrodenfläche betrifft, durch Diffusion vollständig wieder ausgleicht, sodass die Lösung an dieser Fläche wieder die alte Concentration besitzt. Dieser zweite Vorgang kann nichts an dem Werthe der Gesammtentropie ändern, da er nur die Herstellung des unendlich wenig gestörten Diffusionsgleichgewichtes bedeutet, — ebenso wie etwa der Uebergang einer unendlich kleinen Wärmemenge von einer Temperatur zu einer unendlich wenig davon verschiedenen eine Entropieänderung liefert, die selbst gegen den Betrag der übergegangenen Wärme verschwindet.

Wir dürfen also die Gl. (I) auf diejenige Zustandsänderung anwenden, die dadurch entsteht, dass die Electricität  $\delta E$  an der Stelle 1 innerhalb des Metalles verschwunden, und dafür an der Stelle 2 innerhalb der Lösung aufgetreten ist, ohne dass sich an der Electrode und überhaupt an den dazwischen liegenden Stellen irgend etwas verändert hat. Mit anderen Worten: die der electrischen Ladung  $\delta E$  entsprechende Anzahl von Metallionen ist sammt ihrer Ladung aus dem Inneren des Metalles in das Innere der Lösung versetzt, während alles übrige, namentlich auch die negativen Ionen, unverändert geblieben ist.

Durch diesen Vorgang wird ausser dem thermodynamischen und dem electrostatischen auch der electromolecular Theil der Energie und ebenso der Entropie geändert werden; denn wenn auch die Electricität  $\delta E$  mit der ponderabeln

Materie fest verbunden bleibt, so wird deren Zustand doch im allgemeinen als verschieden zu betrachten sein, je nachdem sie einen Bestandtheil des festen Metalles bildet oder in Form von Ionen aufgelöst ist. Behalten wir unsere frühere Bezeichnungsweise bei, so ist die Anzahl der übergehenden Ionen  $\delta E / \alpha \varepsilon$ , und daraus erhalten wir, ganz nach dem Muster der Gl. (7), als Bedingung des electrischen Gleichgewichtes:

$$(11) \quad (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E - \frac{\delta E}{\alpha \varepsilon} f_1 + \frac{\delta E}{\alpha \varepsilon} (f + \vartheta \log C_2) = 0.$$

Die Verhältnisse liegen hier insofern viel einfacher als oben, weil die Veränderung sich nur auf Einen Stoff und nur auf die Grenzstellen 1 und 2 bezieht. Dagegen sind die Functionen  $f$  hier etwas complicirter, weil sie ausser dem thermodynamischen auch noch den electromolecularen Theil der freien Energie enthalten; wesentlich ist aber, dass sie nur von der Natur des Metalles und des Lösungsmittels, sowie von der Temperatur abhängen, nicht von der Concentration  $C_2$  der Metallionen in der Lösung, und nicht von der Beschaffenheit des Anions. Setzen wir zur Vereinfachung:

$$f_1 - f = \vartheta \log C_1,$$

wobei  $C_1$  ebenfalls die genannten Eigenschaften der Grössen  $f$  besitzt, so ist:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\alpha \varepsilon} \log \frac{C_2}{C_1}.$$

Je nachdem  $C_2 \geq C_1$ , hat das Metall oder die Lösung ein höheres Potential. In einer hinreichend verdünnten Lösung muss sich das Metall stets negativ laden.

Der Inhalt der letzten Gleichung deckt sich vollkommen mit der von Nernst für die Potentialdifferenz einer unpolarisirbaren Electrode angegebenen Formel; denn statt des hier auftretenden Verhältnisses der Concentration  $C_2$  der Metallionen in der Lösung zu einer nur von der Natur des Metalles und des Lösungsmittels abhängigen Constanten  $C_1$  findet sich dort das Verhältniss des der Concentration proportionalen osmotischen Druckes der Metallionen in der Lösung zu der von Nernst als „Lösungstension“ des Metalles bezeichneten Constanten. Wegen der befriedigenden Uebereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen, sowie

mit der von H. von Helmholtz begründeten Theorie der Concentrationsketten brauche ich nur auf die grundlegenden Untersuchungen von Nernst<sup>1)</sup> zu verweisen.

Die angeführte Formel behält ihre Bedeutung ungeändert, wenn in der Flüssigkeit noch beliebige andere Stoffe gelöst sind, falls nur die Voraussetzung gültig bleibt, dass die Beschaffenheit der Electrodenfläche durch einen hindurchgehenden Strom nicht geändert wird. Diese Bedingung wird um so weniger erfüllt sein, je reichlicher die Salzlösung mit fremden Stoffen vermengt ist, weil sich diese dann auch leicht an der Electrode ausscheiden und dieselbe modificiren.<sup>2)</sup>

#### § 7. Vollkommen polarisirbare Electroden.

Wenn die Beschaffenheit einer Electrode und somit auch die an ihr bestehende Potentialdifferenz  $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ , wo 1 das Metall, 2 die Lösung bezeichnet, nur von Einer Variabeln abhängt, nämlich von der Menge  $E$  der durch sie hindurchgegangenen Electricität (positiv, wenn die positive Electricität aus dem Metall in die Lösung gegangen ist), so nennen wir die Electrode vollkommen polarisierbar. Dann wird jeder durch sie gehende Strom eine Aenderung ihres Zustandes, umgekehrt aber auch jede Zustandsänderung der Electrode einen Strom bedingen; alle vom Strom unabhängige Zustandsänderungen, wie Diffusion, chemische Wirkung, soweit sie nicht selber durch die Strommenge  $E$  bestimmt ist, sind also ausgeschlossen.

Diese Bedingung der vollkommenen Polarisirbarkeit gilt in Wirklichkeit niemals genau, was schon der Umstand beweist, dass jede polarisirbare Electrode, wenn sie nach beliebiger vorheriger Behandlung isolirt gehalten wird, ihre Beschaffenheit verändert und — in kürzerer oder längerer Zeit — eine bestimmte Potentialdifferenz, die sogenannte „natürliche“ Potentialdifferenz annimmt<sup>3)</sup>; denn eine im Sinne

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889.

2) Vgl. G. Wiedemann, Galvanismus 2. p. 593. 1883.

3) So sieht man am Capillarelectrometer, wenn, nach vorheriger Einschaltung irgend einer electromotorischen Kraft, die äussere Leitung zwischen den Polen des Electrometers unterbrochen wird, den Quecksilbermanismus langsam gegen die Nulllage hinwandern, entsprechend der allmählichen Herstellung der natürlichen Potentialdifferenz.

unserer Definition vollkommen polarisirbare Electrode dürfte im isolirten Zustande eine einmal bestehende Potentialdifferenz überhaupt nicht verändern, weil dann der dazu erforderliche Strom nicht durch sie hindurchgehen kann. Hier treten also jedenfalls locale, vom Strom unabhängige Einflüsse physikalischer oder chemischer Natur auf. Um nun eine Potentialdifferenz der Electrode, die von der natürlichen abweicht, gegenüber solchen Einflüssen aufrecht zu erhalten, ist immer ein andauernder, unter Umständen allerdings sehr schwacher Strom nothwendig, der nur geliefert wird, wenn die Leitung geschlossen und eine passende electromotorische Kraft eingeschaltet ist. Diese schwachen Stromreste werden im Folgenden vernachlässigt werden können; dagegen sind wir genöthigt, um den thatsächlichen Verhältnissen einigermaassen näher zu kommen, die Electrode, falls wir ihr Verhalten durch einen längeren Zeitraum betrachten wollen, immer in einer geschlossenen Leitung befindlich anzunehmen, weil nur dann die localen Wirkungen als ausgeschlossen gelten dürfen. Aber auch in diesem Falle gilt die Annäherung an die vollkommene Polarisirbarkeit immer nur bis zu einer gewissen, oft recht kleinen Grenze von  $E$ , da bei beliebig gesteigerter Menge der durch die Electrode gehenden Electricität, also bei einem dauernden Strome, der Zustand der Electrode schliesslich immer von  $E$  unabhängig wird. Wir betrachten daher ausschliesslich die Vorgänge innerhalb der Grenze der vollkommenen Polarisation, welche durch die Bedingung charakterisirt werden können, dass die durch einen Polarisationsstrom durch die Electrode getriebene Electricitätsmenge  $E$  durch den sogenannten Depolarisationsstrom wieder vollständig zum Vorschein kommt.

Die einzige Variable des Zustandes: die durch die Electrode hindurchgegangene Electricitätsmenge  $E$  wollen wir als die „Ladung“ der Electrode bezeichnen, ohne damit etwas über eine Aehnlichkeit der Electrode mit einem electrostatischen Condensator aussagen zu wollen. Insbesondere soll dadurch nichts über einen Zusammenhang von  $E$  mit der Menge der an beiden Seiten der Electrodenfläche lagernden, durch die Potentialdifferenz bedingten, freien Electricitäten behauptet werden.



Der Nullpunkt von  $E$  ist von vornherein ganz willkürlich wählbar, es bieten sich aber für ihn als besonders geeignet zwei in der Natur ausgezeichnete Zustände dar: einmal der schon oben beschriebene Zustand der natürlichen Potentialdifferenz, der in der Natur immer hergestellt werden kann, dann aber auch derjenige Zustand der Electrode, in welchem die Potentialdifferenz  $\varphi = 0$  ist. Wenn auch der letztere Zustand lange nicht mit der gleichen Sicherheit festgestellt werden kann, als jener, so ist er doch vollständig definit, und wir wollen — lediglich aus Zweckmässigkeitsrücksichten, die später hervortreten werden — den Anfangspunkt von  $E$  in diesen Zustand verlegen, d. h. wir wollen festsetzen, dass dem Werthe  $E = 0$  die Potentialdifferenz  $\varphi = 0$  an der Electrode entspricht. Im übrigen lässt sich über die Abhängigkeit der Potentialdifferenz  $\varphi$  von der Ladungsmenge  $E$  von vornherein nur das Eine aussagen, dass für jeden stabilen Gleichgewichtszustand  $\varphi$  mit  $E$  zugleich wächst. Denn wenn eine kleine positive Electricitätsmenge aus dem Metall 1 in die Flüssigkeit 2 geht, wodurch  $E$  wächst, so darf  $\varphi_1 - \varphi_2$  nicht abnehmen, weil sonst immer mehr Electricität nachströmen und dadurch die Bedingung des stabilen Gleichgewichts verletzt würde. Für kleine Werthe von  $E$  wird überdies  $\varphi$  proportional  $E$  sein.

Wir wollen aber unsere Betrachtungen noch etwas erweitern. Bisher haben wir die Grösse der Electrodenfläche stillschweigend als constant angenommen; die Untersuchung wird aber allgemeiner und im Hinblick auf das Lippmann'sche Capillarelektrometer interessanter, wenn wir dieselbe als veränderlich voraussetzen. Dann tritt noch eine zweite Variable des Systems auf: die Grösse der Electrodenfläche  $\sigma$ . Zugleich wird noch eine andere Aenderung zweckmässig. Eine einfache Ueberlegung zeigt nämlich, übereinstimmend mit der Erfahrung, dass die Beschaffenheit einer polarisirbaren Electrodenfläche von beliebiger Grösse nicht sowohl bestimmt ist durch die im ganzen hindurchgegangene Electricitätsmenge: die gesammte Ladung  $E$ , als vielmehr durch die auf die Flächeneinheit bezogene Ladung: die Dichtigkeit der Ladung, welche wir künftig mit  $e$  bezeichnen wollen. In einem Gleichgewichtszustande ist die Beschaffenheit der

Electrodenfläche an allen Stellen die gleiche, und daher die Ladungsdichte  $e$  gegeben durch die Gleichung:

$$(12) \quad \sigma \cdot e = E.$$

Die Potentialdifferenz  $\varphi$  ist dann eine bestimmte Function von  $e$ , und für  $e = 0$  ist auch  $\varphi = 0$ .

Wenn also die nämliche Electricitätsmenge  $\delta E$  hintereinander durch zwei polarisirbare Electroden mit verschiedenen Oberflächen hindurchgeht, so verhalten sich die entsprechenden Dichtigkeitsänderungen  $\delta e$  umgekehrt wie die Grössen der Oberflächen, und es kann demnach durch die Herstellung geeigneter Flächen das Verhältniss der entsprechenden Aenderungen  $\delta \varphi$  der Potentialdifferenzen unter jede Grenze herabgedrückt werden. Dieser Umstand wird bekanntlich benutzt bei dem Lippmann'schen Capillarelektrometer, wo die obere Hg-Fläche so klein gegen die untere angenommen ist, dass auf der letzteren die Ladungsdichte als wesentlich constant gelten darf und daher auch die entsprechende Potentialdifferenz immer der natürlichen zwischen dem Quecksilber und der Säure bestehenden Potentialdifferenz gleichzusetzen ist.

Untersuchen wir nun weiter, wie sich der Zustand der Electrode ändert, wenn deren Oberfläche  $\sigma$  auf mechanischem Wege vergrössert wird. Wir wollen dabei zunächst annehmen, dass während dieses Vorgangs kein Strom durch die Electrode hindurchgeht, indem wir dieselbe isolirt halten — eine Zustandsänderung, die von Lippmann als „adiabatisch“ bezeichnet wird. Wir haben hier also den Fall, der sich beim Capillarelektrometer verwirklicht, wenn wir die Oberfläche des oberen Quecksilbers entweder durch Verminderung des auf dem Meniscus lastenden Druckes oder durch Aus-tropfenlassen von Quecksilber aus dem Capillarrohr vergrössern, während die äussere Leitung unterbrochen ist. Vor Beginn des Versuches besteht dann an beiden Quecksilberelectroden die natürliche Potentialdifferenz, sie befinden sich also auf dem nämlichen Potential.

Es fragt sich aber, wie die bei der Vergrösserung der Electrodenfläche frisch gebildeten Theile der Oberfläche sich im ersten Augenblick ihres Entstehens verhalten werden. Diese Frage kann nur durch die Erfahrung ent-

schieden werden; von vornherein liessen sich verschiedene Möglichkeiten vermuthen, von denen jedoch namentlich zwei vor allen anderen durch eine gewisse Wahrscheinlichkeit ausgezeichnet sind: die eine, dass die frisch gebildeten Theile der Oberfläche im ersten Augenblick gar keine Potentialdifferenz zeigen, die andere, dass sie sogleich die natürliche Potentialdifferenz zeigen; denn ausser diesen beiden Werthen der Potentialdifferenz ist bisher keiner bekannt, der in der Natur irgendwie ausgezeichnet wäre, und um einen solchen handelt es sich hier jedenfalls.

Würde nun die letztere Annahme zutreffen, so würden in dem von uns betrachteten Fall die neu gebildeten Theile der Electrodenfläche sogleich die nämliche Beschaffenheit besitzen, wie die schon vorhandene Oberfläche; dann könnte also die Vergrösserung der Oberfläche von gar keiner Veränderung der Potentialdifferenz begleitet sein, und es dürfte sich zwischen der oberen vergrösserten, bez. abtropfenden Quecksilberelectrode und der unteren unveränderlichen kein Unterschied der Potentiale ausbilden, geradeso wie das bei unpolarisirbaren Electroden wirklich der Fall ist.

Ist aber die erstere Annahme richtig, so muss sich ein solcher Potentialunterschied zeigen, da durch die neu hinzukommenden Oberflächentheile, in denen im ersten Augenblick die Potentialdifferenz 0 besteht, die Beschaffenheit der oberen Electrodenfläche jedenfalls geändert wird. Diese Folgerung ist nun in der That schon durch G. Lippmann experimentell bestätigt worden. Ferner muss sich der Potentialunterschied der beiden Quecksilberelectroden bei fortgesetztem, genügend raschem Abtropfen von der Geschwindigkeit des Abtropfens unabhängig erweisen, sobald nämlich die Oberflächenvergrösserung so schnell vor sich geht, dass die ganze Potentialdifferenz an der Tropfelectrode geradezu = 0 angenommen werden kann. Dies ist ebenfalls durch die Versuche von Quincke<sup>1)</sup>, A. König<sup>2)</sup>, Ostwald<sup>3)</sup> und zuletzt Paschen<sup>4)</sup> mit Hülfe seiner „Strahlelectroden“ für viele

1) Quincke, Pogg. Ann. 153. p. 161. 1874.

2) A. König, Wied. Ann. 16. p. 95. 1882.

3) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 583. 1887.

4) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XLIV.

polarisierbare Electroden in so hinreichendem Maasse nachgewiesen worden, dass wir allgemein den Satz als bewiesen ansehen können: Bei einer Vergrößerung der Oberfläche einer isolirten, vollkommen polarisierbaren Electrode zeigen die frisch gebildeten Oberflächentheile im ersten Augenblick gar keine Potentialdifferenz, mithin die Ladungsdichte 0.

Bei nur einmaliger Vergrößerung der Oberfläche bleibt allerdings der veränderte Zustand immer nur kurze Zeit bestehen, da die neuen Oberflächentheile sich, trotz der Isolirung, durch die localen Molecularwirkungen bald wieder zur natürlichen Potentialdifferenz laden — ein Verhalten, was eine im strengen Sinne vollkommen polarisierbare Electrode nicht zeigen dürfte. Indess haben wir diesen Umstand schon oben berücksichtigt, und zur Eliminirung der localen Einflüsse angenommen, dass wir die Electrode, falls wir ihr Verhalten während einer längeren Zeit betrachten wollen, immer in einer geschlossenen Leitung befindlich annehmen. Dann werden die Bedingungen der vollkommenen Polarisirbarkeit thatsächlich sehr nahezu erfüllt sein, d. h. wir dürfen annehmen, dass, wenn die beiden Pole eines Capillarelectrometers metallisch verbunden sind, die Ladung der langsam<sup>1)</sup> vergrößerten Oberfläche zur natürlichen Potentialdifferenz gar nicht durch die localen Wirkungen, sondern ausschliesslich durch den in der Schliessung hervorgerufenen galvanischen Strom vollzogen wird.

Electroden, die bei einer Oberflächenvergrößerung keine Aenderung der Potentialdifferenz zeigen, müssen wir ganz von der Betrachtung ausschliessen. Dahin gehört z. B. der Fall, dass Quecksilber in eine Mercuronitratlösung tropft, weil hier die Ladung durch die localen Vorgänge so gut wie momentan erfolgt, — eine Erscheinung, die bekanntlich Pellat zu dem durch nichts gerechtfertigten Schluss verleitet hat, dass Metalle gegen Lösungen ihrer Salze gar keine Potentialdifferenz zeigen.<sup>2)</sup>

Wenn die Vergrößerung der Electrodenfläche nicht „adiabatisch“, sondern bei irgend einer constanten Potentialdifferenz  $\varphi$  der Electrode stattfindet, was sich beim Capillar-

1) Da es sich hier nur um Gleichgewichtszustände handelt.

2) Vgl. z. B. Braun, Wied Ann. 41. p. 449. 1890.

electrometer durch Einschaltung einer constanten electromotorischen Kraft bequem erreichen lässt, so wird nach dem aufgestellten Satze zur Herstellung des electrischen Gleichgewichts ein Ladungsstrom erforderlich sein, der gerade hinreicht, um die neuen Theile der Oberfläche von der Potentialdifferenz 0 auf die Potentialdifferenz  $\varphi$  zu bringen. Nur in dem speciellen Falle, dass  $\varphi = 0$ , tritt bei einer Vergrößerung der Electrodenfläche kein Ladungsstrom auf. — Für eine Verkleinerung der Fläche müssen die analogen Sätze gelten.

Auf Grund der erhaltenen Resultate können wir nun allgemein angeben, wie gross die Ladung  $E$  ist, die einer vollkommen polarisirbaren Electrode mitgetheilt werden muss, um sie aus einem constanten Anfangszustande, der durch  $\varphi = 0$  und  $\sigma = 1$  charakterisirt sein möge, in irgend einen Zustand  $(\varphi, \sigma)$  zu bringen. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass diese Ladung unabhängig ist von dem Wege der Zustandsänderung (Lippmann's „Erhaltung der Electricität“) und immer gegeben ist durch:

$$(13) \quad E = \sigma \cdot e,$$

wobei  $e$  die der Potentialfunction  $\varphi$  entsprechende Ladungsdichte vorstellt. Wir können z. B. zuerst die Oberfläche von 1 auf  $\sigma$  bringen bei constantem  $\varphi = 0$  (Ladung: 0) und dann bei constanter Oberfläche  $\sigma$  die Potentialdifferenz verändern (Ladung:  $\sigma e$ ), oder wir können auch zuerst bei constantem  $\sigma = 1$  die Potentialdifferenz von 0 auf  $\varphi$  bringen (Ladung:  $e$ ) und dann bei constantem  $\varphi$  die Oberfläche verändern (Ladung:  $(\sigma - 1)e$ ).

Die gefundene Gleichung (13) ist dieselbe, wie die oben für den specielleren Fall einer constanten Oberfläche aufgestellte: (12). (Hätten wir als Nullpunkt der Ladung  $E$  nicht den Zustand  $\varphi = 0$  gewählt, so würden wir hier statt (13) eine etwas complicirtere Gleichung gefunden haben, wenn wir anders nicht die Bedingung aufgeben wollten, dass  $\varphi$  allein von  $e$  abhängt. Auf diesem Umstand beruht die Zweckmässigkeit unserer Wahl des Nullpunktes von  $E$ ).

Nun wollen wir die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (I) auf die Veränderung unseres Systems anwenden, die eintritt, wenn die positive Electricitätsmenge  $\delta E$  von einer

Stelle 1 im Inneren des Metalls zu einer Stelle 2 im Inneren der homogenen Lösung übergeht, und zugleich die Oberfläche der Electrode durch mechanische Kräfte um  $\delta\sigma$  vergrößert wird. Die zu berechnenden Veränderungen beziehen sich in diesem Fall ausschliesslich auf die Stellen 1 und 2 im Inneren der Leiter und auf die Electrodenfläche.

Für erstere können wir unmittelbar die Resultate früherer Berechnungen benützen. Wenn an der Stelle 1 innerhalb des Metalls die Electricitätsmenge  $\delta E$  verschwunden ist, so dürfen wir annehmen, dass gleichzeitig von derselben Stelle die entsprechende Menge Metallionen fortgeführt und an der Grenze des Metalls abgesetzt ist; denn der Unterschied, welcher durch die Abweichung dieser Annahme von der, dass die Electricität im Metall ohne die Ionen wandert, herbeigeführt wird, ist offenbar nur ein formeller. Wir dürfen also als das auf die Stelle 1 bezügliche Glied in die Gleichung (I) setzen:

$$- \varphi_1 \delta E - \frac{\delta E}{a_e} f_1,$$

worin alle Zeichen die nämliche Bedeutung haben, wie die entsprechenden in der Gleichung (11).

Ferner haben wir für den entsprechenden Ausdruck an der Stelle 2 im Inneren der Lösung:

$$\varphi_2 \delta E \pm \frac{\delta E}{e} (f' + \vartheta \log C_2) \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots$$

worin alle Zeichen die nämliche Bedeutung haben, wie die entsprechenden in der Gleichung (8). Die Anzahl und die Natur der gelösten Stoffe ist dabei völlig unbeschränkt, wenn sie nur alle vollständig in ihre Ionen dissociirt sind.

Was aber die Aenderung der freien Energie ( $U - \vartheta S$ ) in der Grenzschicht der beiden Leiter betrifft, — wir wollen sie kurz mit  $F$  bezeichnen —, so wissen wir darüber zunächst nur, dass sie aus 3 Theilen besteht: dem electrostatischen, dem molecularen (thermodynamisch-chemischen) und dem electromolecularen Theil, entsprechend den drei darauf bezüglichen Energiearten. Die freie Energie electrostatischen Ursprungs wird unmittelbar ausgedrückt durch die Energie (das Selbstpotential) aller in der Grenzschicht befindlichen freien Electricitäten, deren Werth einmal von der Menge

und dann auch wesentlich von der Lagerung dieser Electricitäten abhängt. Die gesuchte Aenderung ist gegeben durch  $\Sigma q \delta \eta$ , wobei  $\eta$  die freie Electricität in irgend einem Raumelement der Grenzschicht bezeichnet. Es lässt sich aber weder über die Grösse, noch über die Aenderung der  $\eta$  etwas sicheres aussagen. Dass die freien Electricitäten auf zwei in constanter Entfernung befindlichen geometrischen Flächen gelagert sind, ist eine für angenäherte Betrachtungen sehr bequeme, aber für eine genauere Rechnung sehr unwahrscheinliche Annahme. Immerhin wird man soviel sagen können, dass die electrostatische Energie der Grenzschicht, da ihre Dicke sehr gering und ihre Beschaffenheit überall dieselbe ist, proportional der Grösse der Oberfläche  $\sigma$  sein wird. Dies gilt jedenfalls auch von den beiden anderen, dem molecularen und dem electromolecularen Theil der freien Energie der Grenzschicht, sodass wir immer schreiben können:

$$(14) \quad F = \sigma f,$$

wobei  $f$ , die gesammte freie Energie der Flächeneinheit, nur von der Ladungsdichte  $e$  abhängt, durch welche ja die ganze Beschaffenheit der Grenzschicht bestimmt ist.

Demnach lautet die Bedingung (I) des electrischen Gleichgewichts hier:

$$(15) \quad \left\{ (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E - \frac{\delta E}{a e} f_1 \pm \frac{\delta E}{e} (f + \partial \log C_2') \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \right. \\ \left. \pm \dots + \delta F + A = 0. \right.$$

Die bei der Vergrösserung der Oberfläche um  $\delta \sigma$  geleistete äussere Arbeit (positiv, wenn die äusseren Kräfte überwunden werden) ist:

$$A = - T \delta \sigma,$$

wenn  $T$  die Capillarspannung pro Längeneinheit bedeutet.

Ferner haben wir aus der Gleichung (14):

$$\delta F = f \delta \sigma + \sigma \frac{df}{de} \delta e.$$

Setzen wir hierin für  $\sigma \delta e$  den aus der Variation von (13) hervorgehenden Werth:

$$\sigma \delta e = \delta E - e \delta \sigma,$$

so wird:

$$\delta F = \frac{df}{de} \delta E + \left( f - e \frac{df}{de} \right) \delta \sigma$$



und die Gleichung (15) enthält nur mehr die unabhängigen Variationen  $\delta E$  und  $\delta \sigma$ . Ihre Coefficienten = 0, und  $\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi$  gesetzt, ergibt die beiden Gleichgewichtsbedingungen:

$$(16) \quad -\frac{f_1}{a\epsilon} \pm \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{\epsilon} \cdot \frac{C_1' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots + \frac{df}{de} = \varphi,$$

$$(17) \quad f - e \frac{df}{de} = T,$$

woraus sich die Potentialdifferenz  $\varphi$  und die Capillarconstante  $T$  berechnen liessen, falls  $f$  als Function der Ladungsdichte  $e$  bekannt wäre. Durch Differentiation der beiden Gleichungen nach  $e$  erhält man weiter:

$$\frac{d^2 f}{de^2} = \frac{d\varphi}{de}, \quad -e \frac{d^2 f}{de^2} = \frac{dT}{de}$$

und daraus: 
$$\frac{dT}{de} = -e \frac{d\varphi}{de},$$

oder, da  $T$  durch  $\varphi$  bestimmt ist:

$$(18) \quad \frac{dT}{d\varphi} = -e,$$

die bekannte Lippmann-Helmholtz'sche Gleichung, welche die Abhängigkeit der Capillarspannung von der Potentialdifferenz mit der Ladungsdichte in Zusammenhang bringt.

Wenn also, wie beim Lippmann'schen Capillarelektrometer, durch Einschaltung einer gewissen electromotorischen Kraft in die Schliessung ein Maximum der Oberflächenspannung erzeugt wird, so ist hierfür  $e = 0$ , und mithin auch  $\varphi = 0$ , d. h. die Potentialdifferenz am Quecksilbermaniscus verschwindet, und die eingeschaltete electromotorische Kraft ist gleich und entgegengesetzt der natürlichen Potentialdifferenz an der grösseren Oberfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure.

Um die polarisirte Electrodenfläche aus diesem Maximalzustand wieder in den natürlichen Zustand zu bringen, muss man den Ladungsstrom in der Richtung vom Quecksilber zur Säure durch sie hindurchgehen lassen. Dann wird also  $e$  positiv, und, da nun die Oberflächenspannung abnimmt ( $dT < 0$ ), nach der letzten Gleichung  $d\varphi > 0$ , also  $\varphi$  positiv, wie es auch wegen des stabilen Zustandes sein muss (p. 415), d. h. im natürlichen Zustande ist Quecksilber positiv gegen Schwefelsäure.

Im allgemeinen kann man, da nun die Grössen  $\varphi$ ,  $T$  und vermöge der letzten Gleichung auch  $e$  der Beobachtung zugänglich sind, die freie Energie  $f$  der Oberflächeneinheit berechnen; es ist nämlich aus (16) und (17):

$$(19) \quad f = T + e\varphi + \frac{ef_1}{as} \mp \frac{e}{s} \cdot \frac{(f' + \vartheta \log C_2') \cdot C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \mp \dots,$$

wobei  $T$  und  $\varphi$  ihrerseits noch von  $e$  abhängig sind.

Ein specieller Fall einer vollkommen polarisirbaren Electrode ist der, dass die Beschaffenheit der Grenzschicht, also auch die Potentialdifferenz, verschwindend wenig oder gar nicht von der Ladungsdichte  $e$  abhängt. Dann ergibt sich aus (16) und (17):

$$\varphi = -\frac{f_1}{as} \pm \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{s} \cdot \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots,$$

$$f = T.$$

Hier lagern sich also die mechanische und die electriche Wirkung einfach übereinander.

Eine solche Electrode ist natürlich zugleich unpolarisierbar, aber dieser Fall ist nicht der allgemeine, im vorigen Paragraphen behandelte Fall unpolarisierbarer Electroden, weil wir dort nicht absolute Unveränderlichkeit der Electrodenfläche voraussetzten, sondern noch Concentrationsänderungen an der Electrode als möglich zuliessen. Diese Concentrationsänderungen schafften wir dann allerdings durch einen Diffusionsvorgang wieder fort, allein einen solchen Vorgang dürfen wir hier nicht annehmen, da er eine Veränderung an der Electrodenfläche bedeutet, die unabhängig von der Ladung  $e$  erfolgt, und daher der zu Grunde gelegten Definition einer vollkommen polarisirbaren Electrode widerspricht.

Wir haben also hier auch einen Specialfall unpolarisierbarer Electroden, er wird verwirklicht durch eine metallische Electrode in einer Lösung, welche die Ionen desselben Metalles enthält mit der weiteren besonderen Eigenschaft, dass die Beweglichkeit aller übrigen Ionen in der Lösung verschwindend klein ist gegen die der Metallionen, oder mit anderen Worten, dass die Leitung der Electricität durch die Lösung ausschliesslich durch die Ionen des Electrodenmetalles besorgt wird. Denn dann bleibt thatsächlich die

Electrodenfläche völlig unverändert, weil die aus der Electrode in die Lösung tretenden Metallionen gerade in gleicher Anzahl weiter in die Lösung hineinwandern. Dann ist allein die Beweglichkeit der Metallionen ( $v'$ ) von 0 verschieden, während alle anderen Beweglichkeiten ( $v'', v''', \dots$ ) = 0 sind. Es ergibt sich dann aus der vorletzten Gleichung:

$$\eta = -\frac{f_1}{\alpha s} + \frac{f'' + \theta \log C_2}{\alpha s}$$

in vollkommener Uebereinstimmung mit der allgemeinen Gleichung (11) für unpolarisierbare Electroden, da die gestrichenen Grössen hier gleichbedeutend sind mit den ungestrichenen Grössen dort.

§ 8. Vergleich mit den Theorien von G. Lippmann,  
H. von Helmholtz und E. Warburg.

Am nächsten der hier entwickelten Theorie steht diejenige von Lippmann<sup>1)</sup>, welche ebenfalls zu der Gl. (18) führt<sup>2)</sup>, in der die entsprechenden Grössen genau die von uns benutzte Bedeutung haben. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch in dem Werthe der freien Energie der Flächeneinheit:  $f$  (die übrigens von Lippmann als „totale innere Energie“ bezeichnet wird, wiewohl er ihr thatsächlich die Eigenschaften der freien Energie beilegt). Der von Lippmann<sup>3)</sup> für sie angegebene Ausdruck:  $T + eq$  ist mit dem unsrigen (19) identisch bis auf die letzten Glieder. Dieser Unterschied rührt daher, dass Lippmann denjenigen Theil der frei verwandelbaren Arbeit ausser Betracht gelassen hat, welcher durch den Uebergang der Electricität aus dem Inneren des Metalles in das Innere des Electrolyten an und für sich, noch ganz abgesehen von den Vorgängen in der Grenzschicht, bedingt wird. Die betreffenden Glieder bedeuten, dass eine Potentialdifferenz auch dann vorhanden sein kann, wenn die Grenzschicht durch eine hindurchgehende Electricitätsmenge gar nicht verändert wird, wie das that-

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 515. 1875.

2) Lippmann, l. c. p. 520.

3) Lippmann, l. c. p. 518.

sächlich in dem am Schlusse des vorigen Paragraphen beschriebenen speciellen Falle eintritt.

In der Theorie von H. von Helmholtz<sup>1)</sup> wird diesen Gliedern Rechnung getragen; denn es findet sich dort das Glied  $k_m - k_f$ , d. h. die Differenz der galvanischen Werthe<sup>2)</sup> des metallischen und des flüssigen Leiters, oder diejenige frei verwandelbare Arbeit, welche beim Uebergang der Electricitätseinheit aus dem Inneren des Metalles in das Innere der Flüssigkeit von den Anziehungskräften der leitenden Substanzen geleistet wird. In unserer Theorie treten hierfür die Werthe auf:

$$k_m = - \frac{f_1}{a \varepsilon},$$

$$k_f = \mp \frac{f' + \frac{1}{2} \log C_2'}{\varepsilon} \cdot \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \mp \dots$$

Dagegen enthält die Theorie von H. von Helmholtz noch einen Satz, welcher der hier entwickelten fremd ist, nämlich den, dass die durch die Electrode in der Richtung zum Electrolyten hindurchgeflossene positive Electricitätsmenge, hier als Ladung  $E$  bezeichnet, gleich ist der Menge freier positiver Electricität, welche im Metall längs der Grenzfläche angehäuft ist, und der eine gleich grosse negative Electricitätsmenge im Electrolyten gegenüber liegen muss. Durch diesen Satz, der sich ohne weiteres auch der hier aufgestellten Theorie einfügen liesse, würde der Vorgang der Polarisirung sich der Ladung eines electrostatischen Condensators noch vollständiger analog gestalten; allein er ist doch keine nothwendige Voraussetzung für die Grundgleichungen der Theorie.

Auch E. Warburg<sup>3)</sup> hat ihn nicht in seine Theorie aufgenommen, damit zugleich aber auch den anderen von mir oben (p. 418) eingeführten Satz fallen lassen, dass bei einer Vergrößerung der isolirten Electrode die frisch ge-

1) H. v. Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. 3. Nov. 1881; Wied. Ann. 16. p. 31. 1882.

2) H. von Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. 11. März 1880; Wied. Ann. 11. p. 748. 1880.

3) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

bildeten Theile der Oberfläche im ersten Augenblicke gar keine Potentialdifferenz aufweisen. Infolge dessen fehlt in der Warburg'schen Theorie auch der Satz, dass dem Maximum der Capillarspannung die Potentialdifferenz 0 entspricht; dieselbe lehrt überhaupt nicht die Potentialdifferenz an einer einzelnen Electrode kennen, sondern behandelt nur die Summe der Potentialdifferenzen an beiden Electroden, deren eines Glied: die Potentialdifferenz an der grossen Electrodenfläche, constant gleich der natürlichen Potentialdifferenz  $\text{Hg}|\text{Säure}$  ist.

Dagegen hat Warburg für die Specialisirung der Vorstellungen in anderer Weise Ersatz geschaffen, indem er die an der Electrodenfläche durch die Polarisation bewirkten Veränderungen auf Concentrationsänderungen der Lösung, nämlich auf die Menge des an dieser Fläche lagernden gelösten Quecksilbersalzes zurückführt. Jede positive Electricitätsmenge, die durch die Electrode in der Richtung zum Electrolyten geht, vermehrt die Menge dieses Salzes nach dem Faraday'schen Gesetz in bestimmter angebbarer Weise und ruft dadurch eine entsprechende Vergrösserung der Potentialdifferenz hervor. Bei einer mechanischen Vergrösserung der Oberfläche enthalten die frisch gebildeten Oberflächentheile im ersten Augenblick kein Quecksilbersalz; dasselbe wird erst mit der Zeit gebildet, entweder, wenn die Leitung geschlossen ist, durch einen Ladungsstrom oder, bei Isolirung, durch locale chemische Wirkungen. Daher spielt in der Theorie von Warburg die Oberflächendichtigkeit  $\Gamma$  des Quecksilbersalzes ganz dieselbe Rolle, wie in der meinigen die electricische Ladungsdichte  $e$ . Zwischen beiden Grössen besteht nach dem Faraday'schen Gesetz eine einfache lineäre Relation, und da ausserdem für  $e = 0$  auch  $\Gamma = 0$  (frischgebildete Oberfläche), so haben wir directe Proportionalität:

$$(20) \quad e = \frac{\Gamma}{\alpha},$$

wobei  $\alpha$  der Werth ist, den  $\Gamma$  für  $e = 1$  hat, also das electrochemische Aequivalent des Quecksilbersalzes. Dann ergibt sich aus (18):

$$\frac{\Gamma}{\alpha} = - \frac{dT}{d\varphi},$$

d. i. die Warburg'sche Gleichung (17), in der nur  $\sigma$  statt  $T$  und  $-dy$  statt  $d\varphi$  steht.

Wie man sieht, ist sowohl die von H. von Helmholtz als auch die von E. Warburg aufgestellte Theorie mit der meinigen verträglich; sie sind es aber nicht untereinander. Denn nach der Warburg'schen Theorie ergibt sich die Menge der längs der Electrodenfläche angehäuften freien Electricität als sehr viel kleiner, ja von ganz anderer Grössenordnung als nach der Helmholtz'schen Theorie. Dass sich überhaupt freie Electricität an beiden Seiten der Electrodenfläche befindet, folgt mit Nothwendigkeit aus der dort herrschenden Potentialdifferenz; doch hängt ihre Menge, bei gegebener Potentialdifferenz, ebenso wie die durch sie bedingte electrostatische Energie: ihr Selbstpotential, noch von ihrer Lagerung ab, über die nichts mit Bestimmtheit bekannt ist. In der Helmholtz'schen Theorie ergibt sich die Dichtigkeit  $e$  der electrischen Flächenbelegung auf der Seite des Metalles direct aus Gl. (18); dagegen hat in der Warburg'schen Theorie diese selbe Zahl  $e$  nach der Gl. (20) die Bedeutung der electrischen Ladung der Quecksilberionen, welche in dem längs der Flächeneinheit der Electrode lagernden gelösten Quecksilbersalz von der Masse  $\Gamma$  enthalten sind. Diese Electricitätsmenge tritt aber gar nicht als freie Electricität auf, weil das Salz auch die entsprechenden negativen Ionen enthält. Da nun aber freie Electricität nothwendig vorhanden sein muss und solche im Electrolyten nur durch überschüssige Ionen einer Art dargestellt werden kann, so wird man nach der Warburg'schen Theorie schliessen müssen, dass in dem gelösten Quecksilbersalz die Zahl der positiven die der negativen Ionen nicht genau electrisch neutralisirt, sondern dass noch einige überschüssige (negative) Ionen vorhanden sind, jedoch nur in sehr geringer Anzahl gegen alle übrigen, da sie nur eine secundäre Rolle spielen sollen, und folglich mit einer viel geringeren Ladung als  $e$  behaftet. Infolge dessen muss nach der Warburg'schen Theorie die freie Electricität in der Lösung sich auf bedeutend grössere Entfernungen vom Quecksilber hin erstrecken, als nach der Helmholtz'schen Theorie, für die bekanntlich Lippmann<sup>1)</sup>

1) Lippmann, Journ. de phys. (2) 2. p. 113. 1883.

den Abstand der beiden entgegengesetzten Flächenbelegungen zu  $\frac{1}{35\,000\,000}$  mm berechnet hat. Eben deshalb ist nach der Theorie von Warburg das Selbstpotential der an der Electrodenfläche gelagerten freien Electricität verschwindend klein gegen den Werth, welchen dasselbe nach der Helmholtz'schen Theorie besitzt.

Eine Entscheidung dieser Fragen wird sich nicht ohne ein specielleres Eingehen auf die Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Metall und Lösung ermöglichen lassen, das in dieser Untersuchung grundsätzlich vermieden werden sollte.

Berlin, Juli 1891.



## II. Ueber die Wärmeleitung der Gase; von A. Winkelmann.

(Fortsetzung von p. 205.)

### II. Theil.

#### Bestimmung der absoluten Werthe der Wärmeleitung.

##### § 8. Die Apparate und die Methode der Untersuchung.

Da für Glasapparate eine genaue Ausmessung der Dimensionen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, habe ich mich bei der Bestimmung der absoluten Werthe der Wärmeleitung Metallapparate bedient, die aber in mehrfacher Hinsicht von jenen unterschieden waren, welche ich bei der ersten Bestimmung dieser Art im Jahre 1875 benutzte. Damals<sup>1)</sup> wurde nach dem Vorgange Stefan's<sup>2)</sup> ein hohler Metallcylinder als Luftthermometer verwendet; dieser Cylinder befand sich in einem zweiten Cylinder in solcher Lage, dass der Abstand beider Cylinder an allen Stellen der gleiche war. Die Befestigung des inneren Cylinders wurde durch ein Glasrohr bewirkt, das durch zwei Kautschukpfropfen in beiden Cylindern festgehalten wurde. Das Glasrohr war zweimal umgebogen und mündete dann in ein Gefäss mit Quecksilber. Wird der ganze Apparat in Eis eingesetzt, so steigt infolge der allmählichen Abkühlung des inneren Cylinders das Quecksilber in das Glasrohr auf und hieraus lässt sich die Abkühlungsgeschwindigkeit des inneren Cylinders berechnen. Um den Einfluss der Glasleitung und Strahlung zu eliminiren, wurde der gleiche innere Cylinder in zwei verschiedenen äusseren Cylindern abgekühlt. Bezeichnet

$h$  die Höhe des inneren Cylinders,

$r$  den Radius „ „ „

$H_1$ , resp.  $H_2$  die Höhen der äusseren Cylinder,

$R_1$ , resp.  $R_2$  „ Radien „ „ „

$s$  die mittlere Strahlungsconstante pro Flächen-, Zeit- und Temperaturdifferenzeinheit,

$gl$  die Wärmeleitungsconstante des Glases,

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 156. p. 502. 1875.

2) Stefan, Wien. Ber. 65. p. 45. 1872.

$l$  die Wärmeleitungsconstante der Luft,  
 $v_1$ , resp.  $v_2$  die Abkühlungsgeschwindigkeit, wenn der  
 innere Cylinder sich in dem Cylinder 1, resp. 2, befindet,  
 $W$  den Wasserwerth des inneren Cylinders,  
 so hat man:

$$(4) \quad W \cdot v_1 = l \cdot f(r, h, R_1, H_1) + s \cdot q(r, h) + gl \cdot \psi\left(q, \frac{H_1 - h}{2}\right),$$

wo  $q$  den Querschnitt des Glases bedeutet und  $f$ ,  $q$ ,  $\psi$  Functionen bezeichnen, deren Bedeutung unmittelbar klar ist. Ebenso ist:

$$(5) \quad W \cdot v_2 = l \cdot f(r, h, R_2, H_2) + s \cdot q(r, h) + gl \cdot \psi\left(q, \frac{H_2 - h}{2}\right).$$

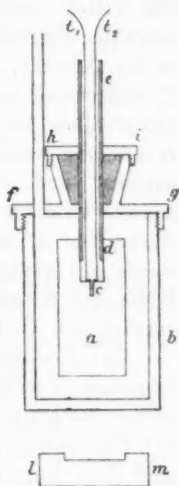
Es wurde nun damals vorausgesetzt, dass bei der Subtraction dieser beiden Gleichungen die Grösse der Strahlung und Glasleitung eliminirt werde. Wie die vorstehenden Gleichungen zeigen, ist diese Voraussetzung nicht streng richtig. Die Strahlung ist zwar in beiden Fällen gleich gross, nicht aber die Glasleitung, da letztere auch von dem Abstand des inneren Cylinders von dem äusseren abhängt und die Grössen — nämlich  $(H_1 - h)/2$ , resp.  $(H_2 - h)/2$  — in beiden Fällen nicht gleich sind. Ich habe mich deshalb zunächst bemüht, diese, wenn auch nur kleine Ungenauigkeit zu vermeiden.

Ferner enthält der innere Cylinder einen Kautschukpfropfen; hierdurch wird der Wasserwerth des inneren Cylinders in einer schwer zu übersehenden Weise vergrössert. Die Wärmeleitungsfähigkeit des Kautschuks ist nach Forbes<sup>1)</sup> nur 0,089, bezogen auf cm, g und sec., also sehr gering; bei der allmählichen Abkühlung des inneren Cylinders wird auch der Pfropf an der Abkühlung theilnehmen, aber hinter der Temperatur des inneren Cylinders zurückbleiben, sodass die Wärmemenge, welche derselbe während der Beobachtung abgibt, sich nicht genau bestimmen lässt. Bei den damaligen Versuchen ist auf den Wasserwerth des Pfropfens überhaupt keine Rücksicht genommen. Um die hierin liegende Ungenauigkeit zu umgehen, wurde die Anwendung des Kautschukpfropfens bei dem inneren Cylinder jetzt vermieden.

1) Forbes, Landolt-Börnstein, Physikal.-chemische Tabellen. p. 196. 1883.

Endlich wird durch die Benutzung des inneren Cylinders als Luftthermometer in die Beobachtung ein Factor eingeführt, der, abgesehen von einem grossen Zeitaufwand, nothwendig eine weitere Unsicherheit mit sich bringt. Es ist nämlich erforderlich, die Höhe des Quecksilbers in dem Glasrohr zu kennen, wenn der innere Cylinder die Temperatur des Bades, also  $0^{\circ}$ , angenommen hat. Diese Höhe ist von dem jeweiligen Barometerstand abhängig und muss den Veränderungen des letzteren entsprechend in die Rechnung eingeführt werden. Um auch dies zu vermeiden, habe ich jetzt zuerst eine Temperaturmessung des inneren Cylinders auf thermoelectrischem Wege angewandt und dann mit Hülfe von Quecksilberthermometern die Temperatur bestimmt. Die thermoelectrische Untersuchung wurde zu dem besonderen Zwecke durchgeführt, um dem Einwand näher zu treten, dass die Temperaturangaben, welche durch Luft- oder Quecksilberthermometer gemacht werden, gegenüber den thatsächlichen Temperaturen der Oberfläche des in Frage stehenden Körpers zurückbleiben.

Die benutzten Apparate hatten daher folgende Einrichtung. Der innere massive Kupfercylinder *a* (s. Figur) ist oben 2 cm tief ausgebohrt; die Oeffnung hat einen Durchmesser von 1 cm. In dem Boden der Ausbohrung bei *c* ist ein Thermoelement  $t_1, t_2$  eingelöthet, dessen Drähte durch das Glasrohr *de* nach oben geführt sind. Das Thermoelement bestand aus Kupfer und Neusilber; der Kupferdraht hatte einen Durchmesser von 0,2 mm, der Neusilberdraht einen solchen von 0,3 mm. Der Cylinder *a* wird durch ein dünnwandiges Glasrohr *de*, welches durch Siegellack in *a* festgekittet wird (etwa 0,8 cm tief), getragen; andererseits wird dies Rohr durch den Deckel *fg* des äusseren Cylinders *b* mit Hülfe eines Kautschukpfropfens, der durch eine Ueberwurfschraube *hi* fest gepresst wird, gehalten. Um dem inneren Cylinder die richtige Lage in dem äusseren Cylinder zu



geben, wird in den äusseren Cylinder zunächst ein Metallring *ml* (unten gezeichnet) gelegt, der im Inneren eine solche Vertiefung hat, dass die Dicke an dieser Stelle gleich dem verlangten Abstand ist; durch den seitlich in die Höhe gehenden Rand, dessen Dicke ebenfalls gleich dem verlangten Abstand ist, wird der innere Cylinder bei seinem Einsetzen an seinem unteren Ende centrirt; an dem oberen Ende erfolgt die Centrirung durch das Glasrohr von selbst. Der Cylinder *a* und das Innere des Cylinders *b* waren vergoldet.

Nachdem das Thermoelement eingelöthet und der Ring mit dem inneren Cylinder in den äusseren Cylinder eingelegt war, wurde das Ganze soweit erwärmt, dass der Siegelack an der ausgebohrten Stelle des inneren Cylinders schmolz dann wurde der Deckel *fg*, welcher das Glasrohr in der gewünschten Höhe mit der fest angezogenen Ueberwurfschraube schon enthielt, auf den äusseren Cylinder geschraubt und gleich darauf das Glasrohr auch an die Ueberwurfschraube oberhalb dieser festgekittet. Das letztere geschah in der Absicht, um dem Glasrohr und damit dem inneren Cylinder eine constante Stellung, die durch den Kautschukpfropf allein nicht garantirt war, zu sichern. Nach erfolgter Abkühlung wurde der Apparat losgeschraubt, der Ring *lm* entfernt und ersterer wieder zusammengeschraubt. Der äussere Cylinder hatte an seinem oberen Ende eine Wandstärke von 4,5 mm; diese Endfläche war abgeschliffen und wurde mit wenig Fett an die innere Wand des Deckels mit Hülfe der Schraube fest angedrückt; hierdurch wurde ein vorzügliches Dichthalten des Apparates erzielt.

Zur Bestimmung der Dimensionen des Apparates diente folgendes Verfahren. Die Höhe *h* des inneren Cylinders wurde mit Hülfe eines Kathetometers, welches ein Mikroskop mit Fadenkreuz hatte, bestimmt. Zu dem Ende stellte man nach dem Vorschlage von Abbe auf eine dicke, horizontal orientirte Glasplatte eine Spitze, die einen ausgebohrten Fuss hatte, sodass sie nur mit einem schmalen Ring die Glasplatte berührte, und bestimmte die Stellung der Spitze mit Hülfe des Mikroskops. Dann wurde an die gleiche Stelle der Kupfercylinder und auf diesen die Spitze gestellt und wiederum abgelesen. Die Einstellung war hier viel ge-

nauer, als die Ablesung, und da letztere  $\frac{1}{60}$  mm unmittelbar angab, so ist dies die Grenze der erreichten Genauigkeit. Um den Radius  $r$  des inneren Cylinders zu erhalten, wurde ein Verfahren angewandt, welches, von Himstedt<sup>1)</sup> beschrieben, darin besteht, dass man eine Schleife von sehr dünnem Papier um den Cylinder legt und durch eine Marke den Cylinderumfang festsetzt, der, dann durch eine Längenmessung bestimmt wird. Die innere Höhe  $H$  des äusseren Cylinders wurde in ähnlicher Weise wie bei dem inneren Cylinder gemessen, der Radius  $R$  dagegen durch eine Wägung ermittelt, indem der ganze Cylinder mit Wasser gefüllt, dann durch eine Glasplatte geschlossen und aus dem Gewicht das Volumen des Cylinders berechnet wurde. Man erhielt so die vier Grössen:  $r$ ,  $h$ ,  $R$  und  $H$ . Es waren dem Mechaniker die Maasse so angegeben, dass  $R - r = (H - h)/2$  war. Die unmittelbare Beobachtung zeigte Abweichungen hiervon. Bei dem Apparat<sup>2)</sup> II wurde gefunden:

$$h = 6,3060 \text{ cm}, \quad r = 1,4061 \text{ cm}, \quad H = 7,0070 \text{ cm},$$

$$\text{Volumen} = R^2 \pi H = 67,456 \text{ cm.}$$

$$\text{Daraus} \quad R = 1,7505 \text{ cm.}$$

Bildet man die Abstände, so findet man:

$$R - r = 0,3444 \text{ cm}$$

$$\frac{H - h}{2} = 0,3505 \text{ „}$$

$$\text{Differenz} = 0,0061 \text{ cm.}$$

Da in der Rechnung vorausgesetzt wird, dass diese Abstände gleich seien, so muss eine Ausgleichung stattfinden. Das Wesentliche für den Vorgang der Wärmeleitung ist der Abstand der beiden Cylinder und die Grösse ihrer Oberflächen; es wurde deshalb die Ausgleichung so vorgenommen, dass die Volumendifferenz der beiden Cylinder constant blieb. Diese Volumendifferenz ergibt sich aus den angegebenen Werthen unmittelbar. Setzt man den constanten Abstand des inneren und äusseren Cylinders gleich  $\delta$ , so liefert die Gleichung:

1) Himstedt, Wied. Ann. 26. p. 555. 1885.

2) Für den Apparat I kommen, wie später ersichtlich, nicht alle Dimensionen in Betracht.

$$(R - \delta)^2 (H - 2\delta) \cdot \pi = B,$$

wo  $B$  bekannt ist, die Grösse  $\delta$ .

Auf diese Weise erhält man:

$$\begin{array}{lll} h = 6,3160 \text{ cm} \\ 1) \quad r = 1,4050 \text{ "} & \delta = 0,3455 \text{ cm.} \\ H = 7,0070 \text{ "} \\ R = 1,7505 \text{ "} \end{array}$$

Ebenso könnte man aus der Gleichung:

$$(r + \delta)^2 (h + 2\delta) \pi = C$$

$\delta$  berechnen; man findet:

$$\begin{array}{lll} h = 6,3060 \text{ cm} \\ 2) \quad r = 1,4061 \text{ "} & \delta = 0,3455 \text{ cm.} \\ H = 6,9970 \text{ "} \\ R = 1,7516 \text{ "} \end{array}$$

In beiden Fällen hat  $\delta$  denselben Werth; für das Endresultat ist es dann fast gleichgültig, ob man das Werthsystem 1) oder 2) in die Rechnung einführt. Die Grösse, welche von den Dimensionen abhängt, hat die Form:

$$\frac{(h - 2r) 2\pi}{\log_{\text{nat.}} \frac{R(r + h)}{r(3R + h - 2r)}}.$$

Diese wird mit dem Werthsystem 1) gleich 234,66

" 2) " 234,60

also nur ein Unterschied von 0,03 Proc.

Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass zwei gleiche Kupfercylinder in zwei Apparaten befestigt waren; von diesen hatte der eine Cylinder an allen Stellen den gleichen Abstand von den Wandungen des äusseren Cylinders, während bei dem anderen Apparat nur der obere Abstand, um die Glasleitung ebenso gross wie bei dem ersten Apparat zu machen, die gleiche Grösse wie bei dem ersten Apparat hatte, im übrigen war der Abstand aber grösser. Es wurden dann beide Apparate mit der Quecksilberpumpe gleichzeitig verbunden und so mit der gleichen Gasentwicklung gefüllt und untersucht. Während der Untersuchung blieben die Apparate mit der Pumpe verbunden.

Die Dimensionen der Apparate, so weit sie hier in Betracht kommen waren folgende:

Apparat II.

$$h = 6,3160 \text{ cm}$$

$$r = 1,4050 \text{ "}$$

$$H = 7,0070 \text{ "}$$

$$R = 1,7505 \text{ "}$$

$$\text{Abstand} = R - r = 0,3455 \text{ cm.}$$

Apparat IV.

$$h = 6,3066 \text{ cm}$$

$$r = 1,9038 \text{ "}$$

$$H = 7,0170 \text{ "}$$

$$R = 2,2590 \text{ "}$$

$$\text{Abstand} = R - r = 0,3552 \text{ cm.}$$

Apparat I.

Ein gleich grosser innerer Cylinder wie in Apparat II; der obere Abstand 0,3455 cm; im übrigen grösser.<sup>1)</sup>

Apparat III.

Ein gleich grosser innerer Cylinder wie in Apparat IV; der obere Abstand 0,3552 cm, im übrigen grösser.<sup>2)</sup>

Hält man die Bezeichnungen, die im Anfang dieses Paragraphen angegeben sind, fest und fügt noch folgende Grössen hinzu:

	Apparat I	Apparat II
Abkühlungsgeschwindigkeit für Luft	$= v_1$	$v_2$
" " " Wasserstoff	$V_1$	$V_2$
Wärmeleitungsfähigkeit der Luft $l$		
" " des Wasserstoffs $w$ ,		

so hat man für die Wärmeleitung der Luft die Gleichungen:

$$(4) \quad W \cdot v_1 = l \cdot f(r, h, R_1, H_1) + s \cdot \varphi(r, h) + gl \cdot \psi\left(q, \frac{H_1 - h}{2}\right),$$

$$(5_a) \quad W \cdot v_2 = l \cdot f(r, h, R_2, H_2) + s \cdot \varphi(r, h) + gl \cdot \psi\left(q, \frac{H_1 - h}{2}\right).$$

Hierin ist in beiden Gleichungen das Argument von  $\psi$  dasselbe, weil der obere Abstand in beiden Apparaten gleich ist. Fasst man die beiden letzten Glieder zusammen und bezeichnet sie mit  $C$ , so hat man in einer kürzeren Schreibweise:

$$(6) \quad W \cdot v_1 = l \cdot f_1 + C, \quad (7) \quad W \cdot v_2 = l \cdot f_2 + C,$$

und ebenso für Wasserstoff:

$$(8) \quad W \cdot V_1 = w \cdot f_1 + C, \quad (9) \quad W \cdot V_2 = w \cdot f_2 + C.$$

Aus (6) und (7), resp. aus (8) und (9) folgt:

$$W(v_2 - v_1) = l \cdot (f_2 - f_1),$$

$$W(V_2 - V_1) = w \cdot (f_2 - f_1).$$

1) Der seitliche Abstand war angenähert 1,000 cm, der untere Abstand 1,65 cm, sodass, wenn der Apparat symmetrisch befestigt gewesen wäre, der Abstand nahezu 1 cm wäre.

2) Der seitliche und der untere Abstand waren angenähert die gleichen wie beim Apparat I.



Daher (10) 
$$\frac{w}{l} = \frac{V_2 - V_1}{v_2 - v_1} = n.$$

Das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit zweier Gase lässt sich also *ohne Kenntniss der Dimensionen der Apparate* bestimmen. Combinirt man (9) und (7), so erhält man:

(11) 
$$l = \frac{(V_2 - v_2) W}{(n - 1) \cdot f_2}.$$

Der absolute Werth  $l$  der Wärmeleitung ergibt sich daher, sobald die Dimensionen eines Apparates bekannt sind. Es ist <sup>1)</sup>:

(12) 
$$f_2 = \frac{(h - 2r) 2\pi}{\log_{\text{nat.}} \frac{R_2 (r + h)}{r (3R_2 + h - 2r)}}.$$

#### § 9. Versuche auf thermoelectrischem Wege.

Nur mit den Apparaten I und II wurden die Beobachtungen auf thermoelectrischem Wege ausgeführt. — Als Galvanometer diente ein Braun'sches mit Glockenmagnet; statt des eisernen Ringes wurde zur vollständigeren Astasirung ein kleiner Magnet an der Glasröhre befestigt. Während die eine Löthstelle in dem inneren Cylinder des Apparates sich befand, wurde die andere, die mit einer kleinen Kupferplatte verbunden war, in Alkohol eingetaucht, der in Eis stand. Gleichzeitig tauchte ein feines Thermometer, welches das Thermoelement berührte, zur Controle in den Alkohol. Es zeigte diese Anordnung constantere Resultate, als wenn die zweite Löthstelle in Wasser oder Eis eingesenkt wurde.

Zunächst wurde der innere Cylinder, der mit dem Deckel des äusseren Cylinders bereits durch das Glasrohr verbunden war, für sich allein in Wasser eingetaucht und auf constanter Temperatur gehalten, um die Beziehung der Ablenkung des Galvanometers zur Temperaturdifferenz festzusetzen. Nur bei dem Apparat I war die Galvanometerablenkung, die bereits auf Bogen reducirt war, der Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen proportional, bei dem Apparat II wuchs dagegen die Galvanometerablenkung etwas langsamer als die Temperaturdifferenz. Bestimmte man das Verhältniss von Galvanometerablenkung und Temperaturdifferenz, so

1) A. Winkelmann, Pogg. Ann. 156. p. 508. 1875.

nahm dieses sehr nahe um 1 Proc. ab, wenn die Temperaturdifferenz von 10 auf 16° anstieg. Es wurde deshalb aus zahlreichen Beobachtungen eine Tabelle verfertigt, welche die Galvanometerablenkungen so zu corrigiren gestattete, dass sie der Temperaturdifferenz proportional wurden.

a) Luft. Im Folgenden ist eine Beobachtungsreihe für den Apparat I, als dieser Luft unter dem Drucke von 9,2 mm enthielt und in Eis eingetaucht war, vollständig wiedergegeben. Da sich häufig relativ starke Verschiebungen der Ruhelage des Magnets geltend machten, so war es nothwendig, diese häufig zu controliren, resp. von neuem zu beobachten; dies war der Grund, weshalb nicht ohne Unterbrechung die Beobachtung der Ablenkung fortgesetzt, sondern in constanten Zwischenräumen der Strom unterbrochen wurde, um die Ruhelage von neuem zu bestimmen. — In der folgenden Tabelle bezeichnet die erste Reihe die Zeit, zu welcher die Beobachtungen ausgeführt wurden; die zweite Reihe stellt die Galvanometerablenkungen, die mit Fernrohr und Scala beobachtet waren, reducirt auf Bogen, dar; die dritte Reihe gibt die gesuchte Grösse  $v \cdot \log e$ .

Apparat I; Luft; Druck 9,2 mm.

Zeit in Secunden	Galvanometer- ablenkung	$v \cdot \log e$
0	436,1	
840	348,7	0,0 <sub>3</sub> 1157
870	346,3	51
900	342,9	60
930	340,3	58
960	337,6	58
1080	327,0	1158
1110	324,1	61
1140	322,4	51
1170	319,6	54
1200	316,8	57
1320	306,7	1158
1350	304,4	56
1380	301,8	58
1410	299,5	57
1440	297,5	54
1560	287,0	1165
1590	284,7	65
1620	282,7	62
1650	281,3	54

Mittel 0,0<sub>3</sub>1157 Temp. 6,76°.

Die Berechnung ergibt sich aus folgendem Beispiel; der sechste Werth für  $v.\log e = 0,0,1158$  wurde berechnet aus:

$$\frac{\log 436,1 - \log 327,0}{1080}$$

Da die erste Ablesung zur Zeit 0 in jeden der folgenden Werthe eingeht, ist es nothwendig, diese möglichst exact zu bestimmen; es ist dies dadurch erleichtert, dass man unmittelbar vorher und nachher die Ruhelage des Magnets ermitteln kann.

Für die Bestimmung der Temperatur, auf welche sich der Mittelwerth von  $v.\log e$  bezieht, ist die Bemerkung nothwendig, dass einer Ablenkung von 27.7 Theilstrichen eine Temperaturdifferenz von  $1^{\circ}$  entspricht. Bezeichnet man die Temperaturen, die der Reihe nach beobachtet werden, mit  $\tau_0, \tau_1 \dots \tau_n$ , so ist die Mitteltemperatur  $\tau$ , auf welche sich der berechnete Mittelwerth von  $v.\log e$  bezieht, durch die Gleichung<sup>1)</sup>:

$$(13) \quad \tau = \frac{n\tau_0 + \tau_1 + \tau_2 \dots + \tau_n}{4n}$$

gegeben und nach dieser ist die angegebene Temperatur  $6,76^{\circ}$  berechnet.

Die Schwankungen, welche die Werthe von  $v.\log e$  zeigen, sind fast ausschliesslich auf Veränderungen der Ruhelage des Magnets zurückzuführen.

Ebenso wie bei dem mitgetheilten Versuch wurden die folgenden Werthe erhalten.

#### Apparat I. Luft.

Druck	$v.\log e$	Bemerkung:
9,2 mm	0,0,1157	Die Temperaturen, auf welche sich die einzelnen Werthe beziehen, weichen nur minimal voneinander ab.
" "	1152	
40,9 "	1146	
" "	1151	
" "	1146	
Mittel	0,0,1150	Temperatur $6,76^{\circ}$ .

Der Apparat II lieferte folgende Werthe.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 517. 1876.

Apparat II; Luft; Druck 9,2 mm.

Zeit in Secunden	Galvanometer- ablenkung	$v \cdot \log e$
0	439,6	
540	338,8	0,0 <sub>3</sub> 2693
570	334,6	79
600	329,7	82
630	325,1	80
660	320,7	75
780	302,7	2077
810	299,0	67
840	294,5	72
870	290,4	69
900	286,2	71
1020	270,3	2071
1050	265,9	79
1080	262,4	75
1110	258,3	81
1140	254,7	79

Mittel 0,0<sub>3</sub>2077  
Temp. 6,36°.

Die weiteren Werthe  
waren:

Apparat II.  
Luft.

Druck	$v \cdot \log e$
9,2 mm	0,0 <sub>3</sub> 2077
" "	2072
" "	2083
40,9 "	2070
" "	2078
Mittel	0,0 <sub>3</sub> 2076
Temp.	6,36°.

b) Wasserstoff. Da beim Wasserstoff die Abkühlung bedeutend schneller vor sich geht, als bei der Luft, so ist die Beobachtung etwas anders geführt. Es sind nach der Bestimmung der Ruhelage zuerst 12 Beobachtungen in Intervallen von 10 Secunden ausgeführt, dann wurde von neuem die Ruhelage bestimmt und mit dem Zeitpunkte 220 die Beobachtung weiter geführt; am Schluss wurde nochmals die Ruhelage bestimmt.

Apparat I; Wasserstoff.

Zeit in Secund.	Druck 150 mm		Druck 75 mm	
	Galvano- meterablenk.	$v \cdot \log e$	Galvano- meterablenk.	$v \cdot \log e$
0	475,5	—	496,7	—
10	468,5	—	487,7	—
20	461,7	—	480,5	—
30	455,0	—	475,0	—
40	448,0	—	469,0	—
50	441,2	—	460,1	—
60	434,8	—	453,1	—
70	428,3	—	446,7	—
80	421,4	—	439,7	—
90	414,8	—	433,2	—
100	408,3	—	426,5	—
110	401,8	—	420,1	—

(Fortsetzung der Tabelle Apparat I; Wasserstoff.)

Zeit in Secund.	Druck 150 mm		Druck 75 mm	
	Galvano- meterablenk.	$v. \log e$	Galvano- meterablenk.	$v. \log e$
220	339,6	0,0,6645	354,9	0,0,6635
230	334,8	638	349,6	576
240	330,0	630	344,5	568
250	325,6	606	339,7	618
260	320,5	606	336,1	695
270	315,9	595	328,9	627
280	310,9	621	324,3	602
290	308,2	625	319,8	597
300	301,9	583	314,8	597
310	297,3	574	310,0	601
320	293,0	550	305,9	560
330	288,5	544	301,1	571
Mittel		0,0,6601	0,0,6596	

Temperatur 6,75°.

Zur Berechnung von  $v. \log e$  werden jene Beobachtungen miteinander combinirt, welche um 220 Sec. auseinander liegen.

Die Berechnung der Mitteltemperatur erfolgt hier nach der Gleichung:

$$(14) \quad r = \frac{r_0 + r_1 + r_2 \cdots + r_{2n}}{4n}$$

wie sich unmittelbar daraus ergibt, dass eine Beobachtung, welche sich auf die Temperaturen  $r_0$  und  $r_1$  bezieht, während die Umgebungstemperatur  $0^\circ$  ist, für die Temperatur:

$$\frac{r_0 + r_1}{4} \text{ gilt.}$$

Fernere Beobachtungen:

#### Apparat I. Wasserstoff.

Druck	$v. \log e$
75 mm	0,0,6596
" "	6620
" "	6564
" "	6595
150 "	6601

Mittel 0,0,6595 Temp 6,75°.

Beim Apparat II sind die Beobachtungen, da die Abkühlung noch schneller vor sich ging, ohne Unterbrechung durchgeführt.

Apparat II. Wasserstoff.

Zeit in Sec.	Druck 75 mm		Zeit in Sec.	Druck 150 mm	
	Galvano- meterablenk.	$v \cdot \log e$		Galvano- meterablenk.	$v \cdot \log e$
0	458,6	—	0	468,2	—
10	444,6	—	10	454,9	—
20	431,7	—	20	441,4	—
30	418,6	—	30	428,4	—
40	406,6	—	40	416,2	—
50	393,7	—	50	403,9	—
60	382,6	—	60	392,0	—
70	371,1	—	70	380,3	—
80	360,5	0,001 306	80	369,1	—
90	349,5	306	90	358,3	—
100	338,8	317	100	347,6	0,001 293
110	328,8	311	110	337,0	303
120	319,2	314	120	327,0	303
130	309,3	310	130	318,0	294
140	300,0	320	140	308,5	300
150	290,8	321	150	300,4	286
Mittel 0,001 313 5			160	291,6	285
			170	281,5	306
			180	273,4	308
			190	266,3	289
			Mittel 0,001 296 3		

Temperatur 6,19°.

Ferner wurde bei 150 mm Druck noch beobachtet:

$$v \cdot \log e = 0,001\,272\,3.$$

Der Mittelwerth ist 0,001 294 0. Temp. 6,19°.

In den zuletzt angegebenen Beobachtungen tritt der Einfluss, den die Verschiebung der Ruhelage des Magnets bewirkt, sehr deutlich hervor; während die erste Beobachtung mit wachsender Zeit wachsende Werthe von  $v \cdot \log e$  zeigt, schwanken die Resultate der zweiten Beobachtung unregelmässig um den Mittelwerth hin und her. Das Anwachsen der Werthe von  $v \cdot \log e$  in der ersten Beobachtung ist nicht in der Natur der Sache begründet und kann nur durch die Verschiebungen der Ruhelage des Magnets bedingt sein.

§ 10. Uebersicht der Resultate.

Die im vorigen Paragraphen mitgetheilten Beobachtungen müssen zuerst auf die gleiche Temperatur reducirt werden. Da bei dem Apparat II die Strahlung und Glasleitung sich nur wenig geltend macht, so wurde die Reduction unter der

Voraussetzung vorgenommen, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit nur durch die Leitung des Gases bedingt sei, eine Annahme, die bei dem kleinen Temperaturintervall (das Maximum ist  $6,75 - 6,19 = 0,56$ ) zulässig ist. Man erhält dann folgende Werthe, die sich auf  $6,75^\circ$  beziehen:

	$v \cdot \log e$	
	Luft	Wasserstoff
Apparat I	0,0 <sub>3</sub> 1150	0,000 659 5
„ II	0,0 <sub>3</sub> 2078	0,001 295 4

Der Wasserwerth des inneren Cylinders ergibt sich aus dem Gewicht gleich 331,48 g. Für die specifische Wärme des Kupfers wurde nach den Versuchen von Bède bei  $6,75^\circ$  die Zahl 0,0913 eingeführt; damit wird der Wasserwerth  $W = 30,264$ .

Das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten von Wasserstoff und Luft wird nach Gl. (10) § 8:

$$\frac{w}{l} = 6,854,$$

und daraus nach Gl. (11):

$$l = 0,0_4552; \quad w = 0,0_33785.$$

Eine Besprechung dieser Werthe erfolgt später, wenn die weiteren Beobachtungen mitgetheilt sind.

#### § 11. Beobachtungen mit Thermometern.

Da die thermoelectrischen Beobachtungen in den Mittelwerthen der einzelnen Reihen Unterschiede in den Abkühlungsgeschwindigkeiten zeigten, die 1 Proc. überschritten, und die grösstentheils, wie aus dem Gang der Beobachtungen sich ergibt, durch die variable Ruhelage des Magnets verursacht waren<sup>1)</sup>, konnte man erwarten, dass mit Hülfe von Thermometern eine grössere Uebereinstimmung zu erzielen war. Die bereits auf thermoelectrischem Wege erzielten Resultate konnten dann dazu dienen, die Frage zu beantworten, ob durch die Thermometerbeobachtungen wesentlich andere Resultate infolge des Zurückbleibens der Temperaturangaben des Thermometers gegenüber der Temperatur des Cylinders selbst eintraten. — Es wurden die Kupfercylinder nach Entfernung des Thermoelements noch 1 cm tiefer aus-

1) Ein Galvanometer, das bei genügender Aperiodicität den Schwankungen des Erdmagnetismus weniger unterliegt, stand mir nicht zur Verfügung.



gebohrt, dann wiederum in dem Deckel, resp. dem Apparat befestigt und eine kleine Menge Quecksilber (rund 19 g) in dieselben gefüllt, um das einzuführende Thermometergefäß vollständig mit Quecksilber zu umgeben. Das benutzte Thermometer hatte ein Gefäß von 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser; an das Gefäß setzte sich ein Stiel von 50 mm Länge und 1,5 mm Durchmesser und hieran schloss sich ein dickerer Stiel, welcher die Theilung trug. Diese war in halben Graden von  $-4^{\circ}$  bis  $+30^{\circ}$  geführt; die Länge eines Grades betrug 6 mm. Der Stiel, welcher sich unmittelbar an das Gefäß ansetzte, war deshalb so dünn gewählt, um die Leitung des Glases möglichst abzuschwächen. Das Thermometer wurde mit einem Normalthermometer Nr. 233 von Haack, das von der Berliner Normalaichungscommission einer sehr eingehenden Prüfung unterzogen war, verglichen und konnte hierdurch auf das Gasthermometer reducirt werden. Diese Reduction ergab:

Angabe des Thermometers	Wahre Temperatur	Angabe des Thermometers	Wahre Temperatur
15,0	14,86	12	11,94
14,5	14,38	11,5	11,45
14	13,90	11	10,96
13,5	13,415	10,5	10,465
13	12,93	10	9,97
12,5	12,435		

# § 12. Beobachtungen mit Luft.

Die Einrichtung der Tabellen bedarf nach den früheren Angaben keiner weiteren Erörterung.

Apparat I; Druck 8 mm.

Temp.	Zeit in Sec.	$v. \log e$
14,86	0	
14,98	130	0,0 <sub>9</sub> 1097
13,90	265	095
13,415	405	097
12,93	553	098
12,435	703	101
11,94	859	106
11,45	1026	103
10,26	1197	105
10,465	1377	106
9,97	1570	104
Summe	8085	

Die weiteren Beobachtungen lieferten für die Summe der Zeiten folgende Werthe<sup>1)</sup>:

Druck	
8 mm	8065
" "	8094
40 "	8069
8 "	8088
Mittel	8084
$v. \log e =$	0,0 <sub>9</sub> 1104.

1) Der erste Beobachtungswerth ist der Uebersicht halber nochmals angeführt.

Wie aus den mitgetheilten Werthen für die Summe der Zeiten hervorgeht, ist die grösste Differenz 25 Sec. oder 0,3 Proc.

## Apparat II; Druck 40 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86°	0	
.	70	0,0,2037
.	142	43
.	217,5	43
.	298	27
.	377,5	49
.	462,5	54
.	551,5	53
.	645,5	48
.	740,5	56
9,97	846	49
Summe	4351,0	

## Weitere Beobachtungen:

Druck	
40 mm	4351,0
" "	4353,5
8,7 "	4356,5
Mittel	4353,7

$$v \cdot \log e = 0,0,2048.$$

## Apparat III; Druck 10 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86°	0	
.	189	0,0,7547
.	385	535
.	587	569
.	800	552
.	1017	608
.	1246	626
.	1486	619
.	1736	619
.	1995	632
9,97	2283	592
Summe	11724	

## Weitere Beobachtungen:

Druck	
10 mm	11724
" "	11751
Mittel	11737

$$v \cdot \log e = 0,0,7596$$

## Apparat IV; Druck 10 mm;

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86°	0	
.	98	0,0,1455
.	201	43
.	306	52
.	418	45
.	533	50
.	652	58
.	777	57
.	907	57
.	1043	60
9,97	1192	54
Summe	6127	

## Weitere Beobachtungen:

Druck	
10 mm	6127
" "	6139
" "	6121
Mittel	6129

$$v \cdot \log e = 0,0,14546.$$

Es mag zunächst auffallend erscheinen, dass die ersten vier Werthe von  $v \cdot \log e$  in jeder Versuchsreihe fast durchgängig etwas kleiner sind, als die folgenden, während, wenn

der Einfluss der Temperatur sich hier schon geltend macht — der erste Werth von  $v.\log e$  bezieht sich auf die Temperatur  $7,31^\circ$ , der letzte auf  $6,21^\circ$  —, das Umgekehrte der Fall sein müsste. Der grösste Unterschied beträgt allerdings nur 1 Proc.; da er aber immer wiederkehrt, ist er wahrscheinlich in einer nicht ganz genauen Bestimmung der Temperaturangabe des Thermometers zu suchen. Setzt man statt der angegebenen Temperaturen 14,38 bis 12,93 solche, die um 0,01 niedriger sind, so findet man bei dem ersten Versuche folgende Werthe für  $v.\log e$ :

0,0<sub>3</sub> 112 0; 1106; 1105; 1099

statt der angegebenen:

0,0<sub>3</sub> 109 7; 1095; 1097; 1093.

Hierdurch sind die Differenzen gegenüber den späteren Werthen derselben Reihe fast beseitigt; ähnlich würde es bei den folgenden Versuchen sein. Für die Bestimmung der Mittelwerthe von  $v.\log e$  sind die in Rede stehenden Differenzen nur von geringem Belang, da bei der Bildung dieses Mittelwerthes entsprechend der Formel (2) § 3 die ersten Werthe nur ein geringes Gewicht haben.

### § 13. Beobachtungen mit Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelt; eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali wurde beim Durchleiten des Gases nicht verändert.

Apparat I; Druck 28 mm.

Temperatur	Zeit	$v.\log e$
14,86	0,0	
14,38	22,3	0,0 <sub>3</sub> 6395
13,90	45,5	376
13,415	69,4	402
12,93	95,1	353
12,435	120,7	411
11,94	147,8	429
11,45	176,2	425
10,96	205,9	415
10,465	231,9	428
9,97	270,0	419
Summe	1389,6	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
28 mm	1389,6
38 "	1387,0
" "	1389,6
78 "	1382,9
Mittel	1387,3
$v.\log e =$	0,0 <sub>3</sub> 6427.

		Apparat II; Druck 40 mm;	
Temperatur	Zeit	$v. \log e$	Weitere Beobachtungen:
14,86	0,0		Druck
"	10,9	0,001 308	38 mm 687,7
"	22,6	284	40 " 687,7
"	34,4	292	90 " 688,0
"	46,8	291	" " 688,7
"	59,7	296	" " 686,5
"	73,0	302	160 " 686,3
"	86,8	304	" " 686,1
"	101,9	297	" " 686,9
"	117,7	294	Mittel 687,2
9,97	133,9	294	$v. \log e = 0,001\ 297\ 3.$
Summe	687,7		

		Apparat III; Druck 40 mm.	
14,86	0,0		Weitere Beobachtungen:
"	30,2	0,0,4722	Druck
"	61,6	709	40 mm 1875,3
"	98,8	736	" " 1875,7
"	128,1	717	" " 1867,4
"	162,8	753	" " 1865,4
"	199,7	758	" " 1870,5
"	237,7	763	Mittel 1870,9
"	277,7	760	$v. \log e = 0,0,47653$
"	319,2	770	
9,97	364,4	756	
Summe	1875,3		

		Apparat IV; Druck 40 mm.	
14,86	0,0		Weitere Beobachtungen:
"	14,8	0,0,9635	Druck
"	30,6	480	40 mm 935,4
"	47,0	453	" " 936,3
"	64,1	426	" " 933,7
"	81,3	518	" " 933,7
"	99,7	536	" " 935,8
"	118,6	545	Mittel 935,0
"	138,4	550	$v. \log e = 0,0,95352.$
"	159,3	559	
9,97	181,6	544	
Summe	935,4		

## § 14. Beobachtungen mit Kohlensäure.

		Apparat I; Druck 2,1 mm.	
Temp.	Zeit in Sec.	$v. \log e$	Weitere Beobachtungen:
14,86	0		Druck
14,38	189	0,0,7545	2,1 mm 11724
13,90	382	595	2,8 " 11760
13,415	585	595	" " 11776
12,93	801	543	6 " 11702
12,435	1018	601	" " 11715
11,94	1248	614	Mittel 11735
11,45	1489	603	$v. \log e = 0,0,7597.$
10,96	1738	606	
10,465	1999	618	
9,97	2275	618	
Summe	11724		

Apparat II; Druck 6 mm.

Temperatur	Zeit	$v. \log e$
14,86	0	
	108	0,0,1320
	221	13
	338	15
	461	11
	587	18
	719	21
	859	18
	1004	16
	1155	18
9,97	1819	14
Summe	6771	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
6 mm.	6771
" "	6795
" "	6801
16 "	6764
Mittel	6788
$v. \log e$	$= 0,0,13144.$

Apparat III; Druck 6 mm.

Temperatur	Zeit	$v. \log e$
14,86	0	
	287	0,0,4969
	587	42
	897	53
	1222	44
	1554	79
	1906	85
	2271	85
	2652	85
	3049	94
9,97	3479	82
Summe	17904	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
6 mm	17904
" "	17884
Mittel	17894
$v. \log e$	$= 0,0,4982.$

Apparat IV; Druck 6 mm.

Temperatur	Zeit	$v. \log e$
14,86	0	
	155	0,0,9200
	318	122
	485	161
	663	113
	842	190
	1030	225
	1232	189
	1437	199
	1652	218
9,97	1887	185
Summe	9701	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
6 mm	9701
" "	9693
Mittel	9697
$v. \log e$	$= 0,0,9194.$

§ 15. Zusammenstellung der Resultate.

Die in den vorigen Paragraphen ermittelten Werthe von  $v. \log e$ , denen die Wasserwerthe für die Apparate II und IV beigelegt sind, sind folgende:

Apparat	Luft	$v. \log e$ Wasserstoff	Kohlensäure	Wasserwerth
I	0,0,1104	0,0,6427	0,0,7597	—
II	0,0,2048	0,0,12973	0,0,13144	30,426
III	0,0,7596	0,0,47653	0,0,4982	—
IV	0,0,14546	0,0,95352	0,0,9194	56,869

Der Wasserwerth setzt sich zusammen aus demjenigen des Kupfercylinders, des eingefüllten Quecksilbers und des eingeführten Thermometers.

Die specifische Wärme des Kupfers bei  $6,1^{\circ}$  — das ist die Temperatur, auf welche sich die Mittelwerthe von  $v. \log e$  beziehen — ist nach Bède 0,0913. Das Gewicht des inneren Cylinders für den Apparat II ist 324,63 g<sup>1)</sup>; das eingefüllte Quecksilber wog 18,97 g.

Um den Wasserwerth des Gefässes des Thermometers zu bestimmen, wurde ein solches, das mit dem benutzten sehr nahe übereinstimmte und vom Glasbläser gleichzeitig gefertigt und zurückgestellt war, zerschnitten. Das Gewicht des Quecksilbers war 3,118 g; das des Glases 0,295 g. Setzt man für die specifische Wärme des Quecksilbers 0,0333, für die des Glases 0,177, so wird der Wasserwerth des Thermometers 0,156, und der Gesamtwasserwerth 30,426 für den Cylinder im Apparat II.

Das Gewicht des inneren Cylinders des Apparates IV war 614,275 g; das Gewicht des eingefüllten Quecksilbers 18,95 g; daraus folgt mit Rücksicht auf das Thermometer als Wasserwerth 56,869. Das Gewicht des inneren Cylinders des Apparates III war 614,052 und damit wird der Wasserwerth 56,849. Der Unterschied dieser beiden Werthe, welcher 0,033 Proc. ausmacht, lässt sich durch eine Correction von gleicher Grösse berücksichtigen, die an den Werthen von  $v. \log e$  des Apparates III anzubringen ist. Ich habe diese Correction aber unterlassen, da sie auf das Endresultat in den mitgetheilten Decimalen keinen Einfluss ausübt. Ich bemerke nur noch, dass bei dem Apparat I die Differenz gegenüber dem Apparat II nahezu ebenso gross ist, nämlich 0,036 Proc. betrug und deshalb auch keinen beachtenswerthen Einfluss ausübt.

Combinirt man zunächst die Werthe der Apparate I und II, so erhält man nach Gleichung (10) § 8:

$$\frac{w}{l} = 6,934$$

und daraus nach Gl. (11):  $l = 0,0,550$ ;  $w = 0,0,3811$ .

1) Das Gewicht ist hier kleiner als in § 10 angegeben, weil der Cylinder 1 cm tiefer ausgebohrt war.

Mit diesen Werthen sind jene in § 10 zu vergleichen, welche auf thermoelectrischem Wege erhalten wurden:

$$\frac{w}{l} = 6,854; \quad l = 0,0,552; \quad w = 0,0,3785.$$

Die Uebereinstimmung ist eine gute, da nur bei dem Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit von Wasserstoff und Luft die Differenz etwas über 1 Proc. hinausgeht. Durch diese Uebereinstimmung ist gezeigt, dass unter den vorliegenden Verhältnissen ein etwaiges Zurückbleiben des Thermometers gegenüber der Temperatur des inneren Cylinders keinen bemerkenswerthen Einfluss auf das Endresultat ausübt. Es könnte auffallend erscheinen, dass die Abkühlungsgeschwindigkeiten nach beiden Verfahren grössere Differenzen zeigen; beim Apparat I (Luft) erreicht dieselbe 4 Proc. Indessen ist hierbei zu beachten, dass in die Werthe der einzelnen Abkühlungsgeschwindigkeiten noch die Beträge eingehen, welche von der Leitung des Glases, resp. der Leitung der das Thermoelement bildenden Drähte herrühren, und dass es vornherein unwahrscheinlich ist, dass diese Beträge für beide Verfahren die gleiche Grösse besitzen; dazu kommt noch, dass auch der Wasserwerth des inneren Cylinders, wie schon angegeben, in beiden Fällen nicht der gleiche ist.

Combinirt man die Werthe der Apparate III und IV, so findet man:

$$\frac{w}{l} = 6,863; \quad l = 0,0,564; \quad w = 0,0,3869.$$

Um die Wärmeleitungsfähigkeit der Kohlensäure zu erhalten, combinirt man die Werthe für Luft und Kohlen- säure nach Gleichung (10) § 8 und findet so für die

Apparate I und II:

$$\frac{k}{l} = 0,588 \text{ und damit nach Gleichung (11) } k = 0,0,323.$$

Ebenso für die Apparate III und IV:

$$\frac{k}{l} = 0,606; \quad k = 0,0,342.$$

An diesen Werthen ist noch eine kleine Correctur anzubringen, die folgendem Umstande Rechnung zu tragen hat. Bei der Berechnung ist vorausgesetzt, dass die Wärmeleitung



des Gases zwischen den gesammten Oberflächen des inneren und äusseren Cylinders vor sich gehe; dies ist aber nicht genau richtig, weil der Raum, welcher von dem Glasrohr, das die beiden Cylinders in Verbindung setzt, eingenommen wird, für die Wärmeleitung des Gases verloren geht. Ein näheres Eingehen auf die Gleichungen des § 8 zeigt auch, dass durch die Combination verschiedener Apparate dieser Einfluss nicht aufgehoben wird. Das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit zweier Gase, welches nach Gleichung (10) berechnet wird, wird zwar durch den gedachten Umstand nicht berührt, weil in diese Gleichung nur die Abkühlungsgeschwindigkeiten der Apparate eingehen. Dagegen ändert sich die Grösse  $f_2$  in der Gleichung (11); diese Grösse:

$$f_2 = \frac{(h - 2r) 2\pi}{\log_{\text{nat.}} \frac{R_2 (r + h)}{r (3R_2 + h - 2r)}}$$

hat die Bedeutung eines Quotienten, in welchem der Zähler eine mittlere Oberfläche, die zwischen derjenigen des äusseren und des inneren Cylinders liegt, darstellt und der Nenner den Abstand der beiden Cylinders bedeutet. Bezeichnet man diese Oberfläche mit  $O$  und den Abstand mit  $\delta$ , so ist also:

$$f_2 = \frac{O}{\delta}.$$

An Stelle dieser Oberfläche ist nun die wirksame Oberfläche zu setzen, d. h. es ist von der Oberfläche  $O$  der Querschnitt  $\epsilon$  abzuziehen, welchen das Glasrohr beansprucht. Da der äussere Durchmesser dieses Rohres gleich 1 cm ist, so ist  $\epsilon = 0,785$  qcm. Der corrigirte Werth  $f_2'$  ist also:

$$f_2' = \frac{O - \epsilon}{\delta} = f_2 - \frac{\epsilon}{\delta}.$$

Führt man diese Grösse in die Gleichung ein, so erhält man:

Leitungsfähigkeit	App. II	App. IV	Mittel (bezogen auf 6,1°)	
Luft	0,0555	0,0568	0,0561	} (a.)
Wasserstoff	0,03849	0,03896	0,03872	
Kohlensäure	0,0326	0,0344	0,0335	

Diese Werthe lassen in folgender Weise eine gegenseitige Controle der Beobachtungen berechnen. Aus der Gleichung (7) § 8:

$W \cdot v_2 = l \cdot f_2 + C$  folgt  $C = W \cdot v_2 - l f_2$ ,  
oder, da  $v_2 \cdot \log e$  unmittelbar beobachtet ist:

$$x = \frac{C}{W} \cdot \log e = v_2 \cdot \log e - \frac{l \cdot f_2}{W} \cdot \log e.$$

Die Grösse  $x$  lässt sich aus den Beobachtungen berechnen und müsste, falls keine Beobachtungsfehler vorliegen und die gesammten Voraussetzungen erfüllt sind, für denselben Apparat unabhängig von der Natur des Gases sein, welches den Apparat erfüllte.

Indem statt  $f_2$  der zuletzt angegebene corrigirte Ausdrück  $f_2'$  eingeführt wird, erhält man folgende Resultate:

Apparat II	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Leitungsfähigkeit	0,0,555	0,0,3849	0,0,326
$v \cdot \log e$	0,0,2048	0,0,12973	0,0,13144
$x$	0,0,205	0,0,204	0,0,232

Das Mittel dieser Werthe von  $x$  ist 0,0,214; berechnet man rückwärts mit diesem Werth die Leitungsfähigkeit nach der Gleichung:

$$l = \left\{ \frac{v_2 \cdot \log e - 0,0,214}{f_2' \cdot \log e} \right\} \cdot W,$$

so ergibt sich:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Leitungsfähigkeit	0,0,553	0,0,3847	0,0,332

In gleicher Weise erhält man für den Apparat IV:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Leitungsfähigkeit	0,0,568	0,0,3896	0,0,344
$v \cdot \log e$	0,0,14546	0,0,95352	0,0,9194
$x$	0,0,764	0,0,746	0,0,842

Das Mittel von  $x$  ist 0,0,784; damit wird die

Leitungsfähigkeit	0,0,567	0,0,3894	0,0,346
-------------------	---------	----------	---------

Die Mittelwerthe der beiden Apparate sind daher:

Leitungsfähigkeit	0,0,560	0,0,3870	0,0,339 (a')
-------------------	---------	----------	--------------

Diese Werthe (a') stimmen mit den vorhin angegebenen (a) sehr nahe überein. — Es möge noch die Bemerkung Platz finden, dass die Differenzen, welche die Werthe von  $x$  für den gleichen Apparat zeigen, nicht nothwendig in Beobachtungsfehlern allein begründet sind; vielmehr ist es möglich, dass die Voraussetzung, die Grösse  $C$ , welche auch die Glasleitung des die beiden Cylinder verbindenden Glasrohres

enthält, sei in den beiden miteinander combinirten Apparaten — z. B. Apparat I und II — vollkommen gleich, nicht strenge erfüllt wird. Jedenfalls zeigt aber die obige Rechnung, dass diese Voraussetzung nur wenig von der Wahrheit abweicht.

Reducirt man die Mittelwerthe (a) auf  $0^{\circ}$ , indem man als Temperaturcoefficienten für Luft und Wasserstoff in runden Zahlen 0,0018 und für Kohlensäure 0,0040 einsetzt, so erhält man

die Leitungsfähigkeit bezogen auf  $0^{\circ}$  und auf cm, g, sec,  $1^{\circ}$  C.

Luft . . . .	0,000 055 5
Wasserstoff . .	0,000 382 9
Kohlensäure . .	0,000 032 7

#### § 16. Vergleichung mit früheren Beobachtungen.

Die früher von mir bestimmten Werthe der Leitungsfähigkeit der Gase<sup>1)</sup> bezogen sich auf die Temperatur von etwa  $7,5^{\circ}$ . Reducirt man diese Werthe auf die Temperatur von  $0^{\circ}$ , so erhält man:

Luft . . . .	0,0,518
Wasserstoff . .	0,0,3279
Kohlensäure . .	0,0,308

Diese Werthe sind sämmtlich kleiner als die jetzt gefundenen. Für Luft beträgt der Unterschied 6,7 Proc. Diese Differenz wird theilweise durch die Vernachlässigungen bedingt sein, die in § 8 erwähnt sind, und von denen die Nichtberücksichtigung des Wasserwerthes des in dem inneren Cylinder befindlichen Kautschukpfropfens wohl die bedeutendste ist. Ausserdem werden aber auch kleine Beobachtungsfehler eine Rolle spielen. Wie ich schon bei einer Besprechung der damaligen Werthe, die durch zwei verschiedene Apparate für Luft erhalten waren — nämlich 0,0,532 und 0,0,528<sup>2)</sup> — hervorhob, hat die Uebereinstimmung dieser Werthe nicht die Bedeutung, welche man ihr beizulegen geneigt ist, da bei dem einen Apparate schon ein Fehler von 1 Proc. in einer einzigen Abkühlungsgeschwin-

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 156. p. 527. 1875.

2) Vgl. die Correctur eines Druckfehlers Pogg. Ann. 157. p. 497. 1876.

digkeit einen Fehler von 2,6 Proc. in dem Werthe der Leitfähigkeit zur Folge hat.

Die übrigen Gase, welche die Arbeit aus dem Jahre 1875 behandelt, wurden nur mit einem Apparate untersucht, indem die Resultate, welche für Luft mit dem gleichen Apparate erhalten waren, zur Vergleichung herangezogen wurden; es kann deshalb diesen Resultaten keine grosse Genauigkeit zukommen, besonders da der Fehler, welcher dem Werthe für Luft anhaftet, sich auch hier geltend macht. Der mitgetheilte Werth für Kohlensäure 0,0308 zeigt gegenüber dem jetzt ermittelten eine nahezu ebenso grosse und wahrscheinlich durch die gleichen Ursachen veranlasste Differenz wie die beiden Werthe für Luft sie zeigen.

Dagegen ist der damals bestimmte Werth für Wasserstoff um eine beträchtlichere Grösse kleiner, als der jetzt gefundene. Schleiermacher hat als Grund hierfür eine Vermuthung ausgesprochen, die in den Beobachtungen selbst eine Stütze findet<sup>1)</sup>: „Bei den Versuchen mit Wasserstoff ist mit einer Ausnahme die Abkühlungsgeschwindigkeit gegen Ende des Versuches um 2–4 Proc. kleiner als zu Anfang. Dies scheint mir darauf zu deuten, dass sich wenigstens bei diesem gut leitenden Gase um die Apparate eine Schicht von höherer Temperatur als die des Bades ausbildete.“ Da die Wärmeleitung der Gase ebenso wie die Strahlung mit abnehmender Temperatur selbst abnimmt, so muss die Abkühlungsgeschwindigkeit gleichfalls mit abnehmender Temperatur abnehmen und deshalb liegt in der Abnahme dieser Grösse gegen das Ende des Versuches zunächst nichts Auffallendes. Der Betrag von 2–4 Proc. bei den Versuchen mit Wasserstoff, bei denen die Strahlung nur einen sehr geringen Bruchtheil zu der Abkühlungsgeschwindigkeit beiträgt, ist allerdings auffallend, und deshalb habe ich die eben dargelegte Ansicht Schleiermacher's bei meinen jetzigen Apparaten durch Versuche geprüft und, wie ich gleich bemerken will, bestätigt gefunden. Es wurde der Apparat II, der die grösste Abkühlungsgeschwindigkeit von den jetzt benutzten Apparaten zeigte, bei einer Füllung mit

1) Schleiermacher, Wied. Ann. 34. p. 643. 1888.

Wasserstoff unter dem Drucke von 38 mm in eine Mischung von Eis und Wasser gesetzt und diese Mischung herumgerührt, bis die Temperatur des inneren Cylinders auf  $18,5^{\circ}$  gesunken war; dann wurde mit dem Rühren aufgehört und die Beobachtung in der gleichen Weise wie bei den früher angegebenen Versuchen von  $14,84^{\circ}$  an ausgeführt. Es zeigte sich, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit 9 Proc. kleiner war, als jene, welche man erhielt, wenn man während des ganzen Versuches fortdauernd die Mischung umrührte. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem mit dem Rühren bis zur Temperatur von  $15,2^{\circ}$  fortgefahren war, zeigte sich noch eine Differenz von 2,2 Proc. Beim Apparat I, dessen Abkühlungsgeschwindigkeit etwa halb so gross ist, als jene des Apparates II, ist der Einfluss, ob gerührt wird oder nicht, viel geringer. Wurde bei diesem Apparat, wenn er gleichfalls Wasserstoff enthielt, nur bis zur Temperatur von  $18,5^{\circ}$  gerührt, so zeigte die Abkühlungsgeschwindigkeit nur eine Verminderung von 1,1 Proc. In diesen Versuchen liegt der Beweis, dass sich in der That bei grossen Abkühlungsgeschwindigkeiten um den äusseren Cylinders eine Schicht von höherer Temperatur, als die des Bades ist, ausbilden kann, und da die Abkühlungsgeschwindigkeit des damals benutzten Apparates, mit dem die Wärmeleitung des Wasserstoffs bestimmt wurde, noch erheblich grösser ist, als die des jetzigen Apparates II, so zweifle ich nicht, dass diese Erscheinung in der That bei den damaligen Versuchen eingetreten, und dass deshalb die Ansicht Schleiermacher's richtig ist. Ich bemerke noch, dass bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen, wo es nöthig erschien, das Umrühren der Eismischung während der Beobachtung durch einen Diener bewirkt wurde. Aus den einzelnen Werthen, welche für  $v \cdot \log e$  bei den Apparaten II und IV erhalten wurden (§ 13, Wasserstoff), lässt sich erkennen, dass der Gang derselben sich nicht von jenen unterscheidet, welche für die anderen Gase ermittelt waren, und dass deshalb hier die besprochene Fehlerquelle nicht mitgewirkt hat.

Schleiermacher hat folgende Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase bei  $0^{\circ}$  erhalten, die ich mit den von mir gefundenen zusammenstelle.

	Schleiermacher	Winkelmann
Luft . . . .	0,0562	0,0555
Wasserstoff .	0,04100	0,03829
Kohlensäure .	0,0327	0,0327

Die Werthe für Kohlensäure stimmen vollständig überein; die für Luft zeigen einen Unterschied von etwa 1 Proc., eine Grösse, die durch Beobachtungsfehler vollständig erklärt wird; dagegen zeigen die beiden Werthe für Wasserstoff noch einen Unterschied von 7 Proc. Die Resultate Schleiermacher's für Wasserstoff weisen aber untereinander erheblichere Abweichungen als die für die anderen Gase auf: die vier Werthe, aus denen bei dem Apparat I das Mittel gebildet wird, zeigen eine Maximaldifferenz von 5,5 Proc., die des Apparates II von 1,8 Proc. Ich möchte deshalb glauben, dass der grössere Unterschied, den unsere beiden Werthe für Wasserstoff besitzen, wenigstens zum Theil durch die geringere Genauigkeit, die Schleiermacher bei diesem Gase erreicht hat, bedingt wird.

Hr. Eichhorn<sup>1)</sup> hat gegenüber den Beobachtungen Schleiermacher's darauf hingewiesen, dass das Druckintervall, in welchem sich für die Wärmeleitungsfähigkeit constante Werthe ergeben, nach unten hin eng begrenzt ist. Schleiermacher findet bei seinem Apparat I, bei dem der Abstand von Hülle und Draht 1,19 cm beträgt, für Luft noch eine Abnahme der Leitungsfähigkeit von 11 Proc., wenn der Druck von 10 auf 1,2 mm abnimmt. Da nach anderen Beobachtungen die Leitungsfähigkeit bis zu einem Druck von 1 mm nahezu constant ist, sofern keine Strömungen ins Spiel treten und der in Betracht kommende Abstand nicht zu klein ist, so sieht Eichhorn die von Schleiermacher bei seinem Apparate constatirte Abnahme der Leitungsfähigkeit als etwas sehr Auffallendes an und vermuthet, dass eine nicht aufgedeckte Fehlerquelle die Erscheinung veranlasst habe. Infolge dessen erscheine es unsicher, ob die von Schleiermacher für die Bestimmung der Leitungsfähigkeit benutzten Werthe gerade die richtigen seien. Es scheint mir aber die nahe Uebereinstimmung der

1) Eichhorn, Wied. Ann. 40. p. 712. 1890.

Schleiermacher'schen Resultate mit den von mir gefundenen gegen den von Eichhorn erhobenen Einwand zu sprechen. Wie ich schon erwähnte (§ 7), hat das Temperaturgefälle in unmittelbarer Nähe des Drahtes bei den Schleiermacher'schen Versuchen einen grossen Werth, und dies ist wohl die Ursache, weshalb das Druckintervall für constante Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit auch nach unten hin eine engere Begrenzung erfährt.

#### § 17. Schlussresultate.

Für die absoluten Werthe der Wärmeleitung bei 0° wurden folgende Werthe erhalten:

Luft . . . .	0,000 055 5
Wasserstoff . .	0,000 382 9
Kohlensäure . .	0,000 032 7

bezogen auf g, cm, sec. und 1° C.

Mit diesen Werthen stimmen die Resultate nahe überein, die Schleiermacher erhielt; nur für Wasserstoff zeigt sich noch ein grösserer Unterschied (7 Proc.).

Die Temperaturcoefficienten der Wärmeleitung wurden unabhängig voneinander und speciell ohne die Voraussetzung ermittelt, dass der Temperaturcoefficient für Luft und Wasserstoff identisch sei; die Resultate sind folgende:

Temperaturcoefficienten.	
Luft . . . .	0,00190
Wasserstoff . .	0,00175
Kohlensäure . .	0,00401

Diese Beobachtungen stimmen mit den früheren Beobachtungen des Verfassers und von Eichhorn genügend überein; dagegen zeigen sie beträchtliche Unterschiede gegenüber den Resultaten Schleiermacher's, der bedeutend grössere Werthe für alle drei Gase gefunden hat.

Jena, Juni 1891.



### III. Ueber die electromotorische Kraft der Gasketten; von Gertscho Markovsky.

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—4.)

Im Jahre 1839 lenkte der englische Physiker Grove<sup>1)</sup> die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf folgenden einfachen Versuch:

Er befestigte zwei Platinstreifen am Boden einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glasschaale, sodass sie unten herausragten; dann stürzte er über jeden Streifen eine Glasröhre und füllte die eine zur Hälfte mit Wasserstoff, die andere zur Hälfte mit Sauerstoff. Bei der Schliessung dieser Kette gab das Galvanometer einen Ausschlag, welcher einem Strom entsprach, der von der mit Wasserstoff beladenen Platte durch die Flüssigkeit zu der mit Sauerstoff beladenen hindurchgeht.

Diese Ketten haben insofern ein ganz besonderes Interesse dargeboten, als man die Electricitätserregung in ihnen nicht mehr auf den Contact der Metalle zurückzuführen zu können meinte, welche in früheren Zeiten allein oder überwiegend als maassgebend für die Erregung des Stromes in den Ketten angesehen wurde.

Grove<sup>2)</sup> selbst hat zuerst folgende Ansicht über die Wirkung seiner Batterie ausgesprochen: „Die Gasbatterie thut dar, dass Gase, indem sie sich verbinden und Flüssigkeitsgestalt annehmen, eine hinreichende Kraft entwickeln, um eine Flüssigkeit zu zersetzen und in Gasform umzuwandeln. Dies ist meiner Meinung nach die interessanteste Wirkung der Batterie; sie gibt uns solchergestalt ein schönes Beispiel von dem Zusammenhang der Naturkräfte.“ Er meint also, dass der Strom dadurch entstehe, dass der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbinde; sobald der eine derselben fehle, könne

1) Grove, Phil. Mag. (3) 14. p. 129. 1839.

2) Grove, Pogg. Ann. 58. p. 202. 1843.

kein Strom entstehen. Durch viele von ihm gemachte Versuche wollte er seine Ansicht unterstützen, aber die Erklärungen, die er zu diesen Versuchen gab, sind nicht richtig.

Schönbein<sup>1)</sup> hat diese Ansicht von Grove insofern widerlegt, als er zeigte, dass unmittelbar nach dem Eintauchen mit Gasen z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff beladener Platten in verdünnte Schwefelsäure ein Strom in dem mit ihnen verbundenen Galvanometer eintrat, also ehe die Gase durch die längere, zwischen ihnen befindliche Wasserschicht zu einander gelangen und sich miteinander verbinden können. Auch fand er, dass eine Gaskette, deren eine Platte sich in Wasserstoff, deren andere in reiner Säure befand, einen starken Strom gab, eine solche, in der eine Platte in Sauerstoff einer solchen in Säure allein gegenüber stand, kaum einen Strom lieferte. Er schloss daraus, dass der Wasserstoff selbst die stromerzeugende Kraft besitze, während dem Sauerstoffe nur eine depolarisirende Rolle zufalle.

Einige Jahre nach der Entdeckung Grove's stellte E. Becquerel<sup>2)</sup> einige Versuche an, wodurch er nachweisen wollte, dass die Gase direct auf die Metalle wirken und dadurch den Strom erzeugen. Er schreibt folgendermaassen: „In den ungleich erfolgenden Condensationen der Gase auf der Oberfläche der Metalle muss man die Ursache der electrischen Wirkungen suchen.

Auch Buff<sup>3)</sup> nimmt, wie Becquerel, eine directe Einwirkung der Gase auf die Metalle an.

Später hat Matteucci<sup>4)</sup> auch Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure u. s. w. der Untersuchung unterworfen und gezeigt, dass auch sie Ströme erzeugen.

Dann kommt Gaugain<sup>5)</sup> auf Grund seiner Versuche zu dem folgenden Schlusse: „Die electromotorische Kraft der Gasbatterie ist lediglich der Verwandtschaft zuzuschreiben, mit welcher der Sauerstoff des Wassers und der durch das Platin condensirte Wasserstoff aufeinander wirken.“

1) Schönbein, Pogg. Ann. 62. p. 220. 1844.

2) E. Becquerel, Compt. rend. (2) 22. p. 467. 1846.

3) Buff, Lieb. Ann. 41—42. p. 136. 1843.

4) Matteucci, Compt. rend. 16. p. 846. 1843.

5) Gaugain, Compt. rend. 25. p. 462. 1867.

Beetz<sup>1)</sup> glaubt, da die Gasbatterie auch beliebige andere Gase enthalten kann, den Satz so aussprechen zu müssen: „Ein Gas wirkt dadurch electromotorisch, dass es sich unter katalytischer Mitwirkung des Platins mit einem Element des Wassers verbindet.“

Was die Frage nach dem Sitze der electromotorischen Kraft betrifft, so sind hierüber die Forscher verschiedener Meinung. Grove meint, dass die Stelle ausschliesslich als Sitz der electromotorischen Kraft anzusehen ist, wo sich das eingeführte Gas, Flüssigkeit und Metall berühren, während Beetz und G. Wiedemann folgender Ansicht sind: dass bei der Erzeugung der electromotorischen Kraft die ganze Oberfläche der Platinelectrode, soweit sie sich im Wasser befinde, theilhaftig sei. Diese mit Gas beladenen Electroden verhalten sich gegen andere Electroden wie Legirungen aus dem Metalle und dem betreffenden Gas. Danach würde sich die Erregung der Electricität in den Gasketten nicht wesentlich von der in gewöhnlichen Ketten unterscheiden.

Indess hat neuerdings Warburg auf einen anderen Umstand aufmerksam gemacht, welcher die electromotorische Kraft der Ketten zu beeinflussen, bezüglich zu bedingen im Stande ist.

Da die von mir angestellten Versuche sich unmittelbar an die Theorie von Warburg<sup>2)</sup> anschliessen, so werde ich letztere in ihren Hauptpunkten mittheilen. Er sagt: „Es scheint indessen von vornherein eine andere Erklärungsweise nicht ausgeschlossen, obgleich dieselbe meines Wissens bisher nie in Betracht gezogen wurde. Das in der Flüssigkeit gelöste oder in den Metallplatten occludirte Gas könnte an der Grenze zwischen Metall und Flüssigkeit einem chemischen Processe unterliegen, durch welchen das Gas als solches verschwände und der Electrolyt chemisch verändert würde.“

Ich will zunächst zeigen, dass diese Erklärung für die Lufterelemente wirklich zutrifft. Das Erklärungsprincip ist kurz gesagt dieses, dass in dem lufthaltigen Electrolyt etwas von dem Metalle der Electroden als Metallsalz in Lösung geht,

1) Beetz, Pogg. Ann. **132**. p. 456. 1867.

2) Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 321. 1889.

und zwar um so mehr, je grösser der Luftgehalt. Es geht also an der Luftpolelectrode mehr Metall, als an der Vacuum-electrode in Lösung, der Strom des Elementes ist ein Concentrationsstrom, für welchen die Luftpolelectrode die Kathode ist.

Die von Warburg gemachten Versuche zeigen, dass allerdings eine Auflösung stattfinden muss. Er hat seine Versuche mit Hg-, Cu-, Zn- und Ag-Electroden ausgeführt und den obigen Schluss experimentell nachgewiesen.

Ueber die Wirkung des Wasserstoffes sagt er: „Betrachten wir jetzt den vielfach untersuchten Fall der Polarisation des Platins in verdünnter Schwefelsäure, so stellte ich mir vor, dass vor der Polarisation an beiden Electroden eine geringe Menge Platin sich in der Lösung befindet, dass durch den Strom an der Kathode Platin ausfällt, an der Anode neues Platin in Lösung gebracht wird, und dass ein Theil der Polarisation auf der so entstandenen Concentrationsdifferenz der Platinlösung an den Electroden beruht. Dieser Theil kann erheblich grösser sein, als die electromotorische Kraft des aus Platin und verdünnter Schwefelsäure gebildeten Luftpolelementes, da durch die Wasserstoffentwicklung an der Kathode die Verdünnung der Platinlösung viel weiter getrieben werden kann, als durch die Entfernung der Luft mittelst der Wasserluftpumpe, und das nascirende  $\text{SO}_4$  an der Anode viel stärker lösend wirken kann, als der atmosphärische Sauerstoff. — Entsprechend kann die Wirkung des Wasserstoffes am Platin in dem Grove'schen Gaselement zum Theil auf der bekannten Thatsache beruhen, dass der vom Platin occludirte Wasserstoff die reducirenden Eigenschaften des nascirenden Wasserstoffes besitzt und daher gelöstes Platin ebenso ausfallen wird, wie der durch den electrischen Strom entwickelte.“

Für die Richtigkeit dieser Voraussetzung spricht die von Macaluso<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, dass bei seinen Versuchen, trotzdem kein Verlust an Gewicht der Electroden sich gefunden hatte, sich doch die Oberfläche derselben, als die Kette Monate lang geschlossen war, nicht so glänzend, wie beim Anfang der Versuche zeigte.

1) Macaluso, Ber. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig. 25. p. 306. 1873.

Um eine Entscheidung in Betreff der verschiedenen Erklärungen der Wirksamkeit der Gasketten zu erhalten, bedarf es zunächst einer genaueren Messung der Grösse der in ihr wirksamen electromotorischen Kräfte an den beiden Electroden.

Zunächst sind daher Versuche angestellt worden über die electromotorische Wirksamkeit einer mit Wasserstoff, bezüglich Sauerstoff umgebenen Electrode gegenüber einer nur in verdünnter Schwefelsäure befindlichen.

#### 1. Electromotorische Kraft von Platin in Wasserstoff.

Macaluso<sup>1)</sup> hat die Grösse der Kraft einer Platinplatte, die mit chemisch hergestelltem Wasserstoff beladen war, gegen eine reine ( $Pt_H$ ) = 0,675 D. (1 D. = 100) gefunden, welcher Werth bis zu einem Maximum von 0,68 D. stieg.

Beetz<sup>2)</sup> findet für die mit chemischem Wasserstoff beladene Platte gegen eine reine ( $Pt_H$ ) = 0,81 D.

Gaugain<sup>3)</sup> fand nach der Oppositionsmethode noch grösseren Werth für  $Pt_H$  als Beetz. Dieser Werth ist jedoch nicht zuverlässig, da er denselben Werth erhielt, gleichgültig, ob die nicht mit Wasserstoff beladene Platte von reinem Sauerstoff oder Luft oder nur von Flüssigkeit umgeben war. Man kann sich das daraus erklären, dass die von ihm angewandten Platten nicht vollständig frei von fremden Gasen gewesen sind. Doch erwartete er auch gar keine verschiedenen Werthe, weil er, wie Schönbein, dem Sauerstoff nur eine depolarisirende Rolle zuschrieb, d. h. der Sauerstoff verhindere das Ansetzen von Wasserstoff auf der anderen Platte.

Meine eigenen Untersuchungen haben ergeben, dass die früher gefundenen Werthe wesentlich zu gross sind, und dass der Grund in der Anwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff zu suchen ist, der auch in ausgekochtes Wasser bei freier Oberfläche schnell wieder eindringt. Auf die ausserordentlichen Schwierigkeiten, Wasser völlig luftfrei zu bekommen und zu erhalten, hat schon O. Müller<sup>4)</sup> hingewiesen bei Gelegen-

1) Macaluso, Ber. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig. 25. p. 306. 1873.

2) Beetz, Pogg. Ann. 77. p. 493. 1849; Wied. Ann. 5. p. 1. 1878.

3) Gaugain, Compt. rend. 64. p. 364. 1867; 65. p. 462. 1867.

4) O. Müller, Wied. Ann. 37. p. 24. 1889.

heit seiner Versuche „Ueber Absorption von Kohlensäure in Gemischen von Alkohol und Wasser“, und hat in dieser Arbeit einige Kunstgriffe beschrieben, mit deren Hülfe die Füllung eines Apparates mit luftfreiem Wasser erreicht werden kann.

Unter Berücksichtigung dieser Schwierigkeiten habe ich meinem Apparate folgende Form gegeben:

Der Apparat hat die in Fig. 1 abgebildete Gestalt. Er ist in einem Stück aus Glas geblasen und hat von *e* bis *d* eine Länge von 80 cm. Bei *a* und *b* sind zwei Platinelectroden eingeschmolzen. Sie waren 9 cm lang, 1,5 mm dick und nur auf 4 cm platinirt. Es scheint mir nämlich, dass das Einschmelzen einer platinirten Stelle einer Platinoberfläche selbst bei Anwendung von rothem Schmelzglas keinen luftdichten Abschluss gibt, denn ich beobachtete, dass, wenn eine Electrode derart behandelt war, mein Apparat, mit luftfreier verdünnter Schwefelsäure gefüllt, nicht die electromotorische Kraft Null dauernd beibehielt, wie es stets der Fall war, wenn an beiden Electroden nicht platinirte Stellen eingeschmolzen waren, sondern dass sich allmählich eine langsam anwachsende electromotorische Kraft einstellte, deren Richtung mit derjenigen übereinstimmte, welche Sauerstoff an der betreffenden Electrode erzeugen würde. Das Platiniren geschah nach der Methode von Poggendorff<sup>1)</sup> mit verdünnter Chlorplatinlösung durch 2 Dan. Nachdem die Electroden mit einem Ueberzug von Platinschwamm bekleidet waren, wurden sie in concentrirter Schwefelsäure, Kalilauge, Wasser und schliesslich mit dem schwefelsäurehaltigen Wasser, welches ich für meine Versuche angewendet habe, ausgekocht und gleich vor dem Anschmelzen in der Gebläseflamme ausgeglüht.

Das Auskochen des zu 4 bis 5 Proc. mit Schwefelsäure versetzten Wassers geschah in einer Retorte Fig. 2, die bei *b* mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung stand, um das Sieden bei sehr geringem Druck zu ermöglichen. Das Wasser wurde durch die Röhre *cd* eingeführt, und nachdem diese zugeschmolzen war, solange ausgekocht, bis es beim Sieden klaren metallischen Klang gab. Der Hahn *a* war mit Eis

1) Poggendorff, Pogg Ann. 61. p. 593. 1865; 70. p. 190. 1868; 77. p. 493. 1849.

bedeckt, um das Abschmelzen des Fettes und das dadurch sonst ermöglichte Eindringen der Luft zu verhindern. Nachdem er nach vollendetem Auskochen geschlossen war, wurde die Retorte umgekehrt, sodass die kugelförmige Erweiterung nach oben kam, und das Ende *b* mit dem Ende *c* des Apparates Fig. 1 verbunden. Zuvor war dieser Apparat mit  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HKO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Alkohol und Aether ausgewaschen, mit der Wasserluftpumpe ausgetrocknet und durch Einschmelzen der gereinigten und ausgeglühten Electroden an den Enden *a* und *b* zum Gebrauche fertiggestellt. Der so zusammengesetzte Apparat wurde nun mit der Quecksilberluftpumpe in Verbindung gesetzt und die Luft bis zu möglichster Verdünnung ausgepumpt. Oeffnete man den Hahn  $a_1$ , so lief das Wasser von selbst in den Apparat hinein, bis er ganz gefüllt war. Darauf wurde die Retorte entfernt und die gleiche Beschaffenheit der Electroden dadurch geprüft, dass bei Verbindung mit dem Electrometer keine electromotorische Kraft nachweisbar war.

Zur Vergleichung und Messung der electromotorischen Kräfte wandte ich ein Mascart'sches Quadrantelectrometer an und als Kraftereinheit die Kraft eines Clark'schen Elementes = 1,45 V. Für die Ladung der Nadel des Electrometers benutzte ich eine Zn-Wasser-Cu-Batterie von 300 Elementen. Das Electrometer war so empfindlich, dass 1 Volt einen Ausschlag von 94 mm gab.

Das Gas, welches ich zuerst untersuchte, war Wasserstoff, den ich electrolytisch mit vier Bunsen'schen Elementen durch Zersetzung von 16 proc. schwefelsäurehaltigem, destillirtem und ausgekochtem Wasser herstellte. Um sicher zu sein, dass kein Sauerstoffbläschen in den Wasserstoffcylinder mit hineingeriethe, wurde die positive Electrode in ein anderes Gefäss eingetaucht, das mit dem ersten durch einen Heber in Verbindung stand.

Zur Einführung des Gases in den Apparat Fig. 1 diente ein zweiter Apparat Fig. 3, dessen Ende *k* mit der Quecksilberluftpumpe, *n* mit dem Gasbehälter und *m* mit dem Apparate Fig. 1 verbunden war. Zuerst wurden die Hähne *o* und *q* geschlossen und alle Luft ausgepumpt, dann der Hahn des Gasbehälters geöffnet und zugemacht, der ganze Apparat wieder ausgepumpt und das Verfahren so oft wiederholt, bis man



sicher annehmen konnte, dass die nicht auspumpbaren Gasreste Wasserstoff waren. Nach neuer Füllung wurde der Hahn *l* geschlossen und bei *o* Quecksilber eingegossen, sodass durch Oeffnung dieses Hahnes der Wasserstoff sich unter einem Druck grösser als eine Atmosphäre befand. Dies war nöthig, weil, um beim Einführen des Gases in den Hauptapparat das verdrängte Wasser austreten zu lassen, auch dessen anderer Endhahn *d* (Fig. 1) geöffnet und daher dem Wasserstoff der Ueberdruck gegen die äussere Luft gegeben werden musste. Wollte ich das Gas bei sehr geringem Drucke einführen, so verband ich diesen Hahn *d* mit der Quecksilberluftpumpe, um den Druck der Luft wegzuschaffen, somit den Ausfluss des Wassers aus dem Apparate zu ermöglichen. Bei den Versuchen mit kleineren Dichtigkeiten des Gases brauchte ich kein Quecksilber einzugiessen, da der Druck der Luft ganz fortgeschafft wurde.

In dieser Weise habe ich in den einen Theil des Apparates Fig. 1 electrolytisch entwickelten Wasserstoff eingeführt, während in dem anderen gesäuertes Wasser blieb. Die entstehende electromotorische Kraft war sofort:

$$(I) \quad (Pt_H) | H_2SO_4 | Pt = 0,643 \text{ V.},$$

$$(II) \quad (Pt_H) | H_2SO_4 | Pt = 0,649 \text{ V.},$$

und blieb constant.

Dieselben Versuche habe ich mit chemisch entwickeltem Wasserstoff gemacht, der mit aller Vorsicht aus chemisch reinem Zink mit chemisch reiner Schwefelsäure, unter Zusatz einer kleinen Spur Platinsulfat dargestellt war. Es ergaben sich folgende Werthe:

$$(III) \quad (Pt_H) | H_2SO_4 | Pt = 0,645 \text{ V.},$$

$$(IV) \quad (Pt_H) | H_2SO_4 | Pt = 0,645 \text{ V.},$$

$$\text{Mittelwerth aus (I) — (IV) = } 0,646 \text{ V.}$$

Ein nach der Methode von Beetz, nur mit nicht so sorgfältig ausgekochtem Wasser angestellter Versuch ergab:

$$(Pt_H) | H_2SO_4 | Pt = 0,826 \text{ V.}$$

Man sieht daraus, eine wie grosse Rolle die Anwesenheit des atmosphärischen Sauerstoffes spielt, und darin liegt der Grund, warum die von anderen Forschern gefundenen Werthe so gross sind. Das Resultat war dasselbe, wenn ich anstatt Platinstreifen, wie sie Beetz angewendet hatte, die von mir

gebrauchten Platinelectroden benutzte, ein Zeichen, dass der gefundene Unterschied nicht durch die Grösse oder Beschaffenheit der Electroden bedingt war.

## 2. Electromotorische Kraft von Platin in Sauerstoff.

Die Versuche mit Sauerstoff wurden genau so ausgeführt, wie diejenigen mit Wasserstoff. Die Grösse der electromotorischen Kraft war für die mit electrolytischem Sauerstoff beladene Platte:

$$(I) \quad \text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{Pt}_0) = 0,373 \text{ V.},$$

für mit chemisch aus  $\text{KClO}_3$  dargestelltem Sauerstoff:

$$(II) \quad \text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{Pt}_0) = 0,372 \text{ V.},$$

$$(III) \quad \text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{Pt}_0) = 0,372 \text{ V.},$$

$$\text{Mittelwerth aus (I) — (III) = 0,372 V.}$$

Nach 22 Stunden ergab sich = 0,424 V. Hier stieg also im Laufe der Zeit die electromotorische Kraft langsam an.

Führte ich zu einer Electrode Wasserstoff, zu der anderen Sauerstoff, so war:

$$. \quad (\text{Pt}_H) | \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{Pt}_0) = 1,02 \text{ V.},$$

$$\text{d. h.: } (\text{Pt}_H) | \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{Pt}_0) = (\text{Pt}_H) | \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{Pt} + \text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{Pt}_0) \\ = 0,646 \text{ V.} + 0,372 \text{ V.} = 1,02 \text{ V.}$$

Beetz fand für Sauerstoff sehr kleine Werthe, jedenfalls weil sein Wasser schon selbst Sauerstoff enthielt. Als ich seinen Versuch mit derartigem Wasser wiederholte, ergab sich auch bei mir:

$$\text{Pt} | \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{Pt}_0) = 0,190 \text{ V.}$$

Während sich also oben die electromotorische Kraft von Sauerstoff als ca. die Hälfte der Kraft mit Wasserstoff ergab, war sie bei Beetz nur  $\frac{1}{5}$ .

Nimmt man die Summe der electromotorischen Kräfte von  $(\text{Pt}_H)$  und  $(\text{Pt}_0)$  nach Beetz, so erhält man:

$$(\text{Pt}_H) | \text{H}_2\text{SO}_4 | (\text{Pt}_0) \\ = 0,826 \text{ V.} + 0,190 \text{ V.} = 1,02 \text{ V.}$$

Die Summe ist also dieselbe, wie die von mir erhaltene, der Unterschied liegt aber darin, dass die von mir und von Beetz gefundenen Einzelwerthe für Wasserstoff und Sauerstoff verschieden sind.

## 3. Einfluss der Dichtigkeit der Gase.

Ich habe ferner geprüft, ob sich die electromotorische Kraft ändert, wenn die Gase in dem Apparate verschiedene Dichtigkeiten besitzen. Es hat sich ergeben, dass die electromotorische Kraft bei verschiedenen Dichtigkeiten sehr wenig oder gar nicht von der Dichtigkeit des Gases abhängig ist. Dabei variierte ich den Druck von 20 mm bis zu  $2\frac{1}{2}$  Atmosphäre.

Um das Gas bei grösserem Drucke als einer Atmosphäre in den Apparat einzuführen, schob ich über das Ende *s* des zweiten Apparates (Fig. 3) einen Kautschukschlauch, dessen anderes Ende mit einem Glastrichter verbunden war, dann füllte ich den Schlauch mit Quecksilber, sodass ich durch Heben und Senken des Trichters beliebige Druckhöhen erzeugen konnte.

Als Beispiele mögen folgende Versuche dienen:

Druck	H	O
20 mm	0,643 V.	0,373 V.
1 Atm.	0,645 "	0,372 "
$2\frac{1}{2}$ "	0,645 "	0,372 "

Der oben ausgesprochene Satz gilt mit Sicherheit in dem von mir geprüften Bereich. Für noch kleinere Dichtigkeiten hat F. Kohlrausch<sup>1)</sup> berechnet, dass die electromotorische Kraft der Dicke des sich auf der Oberfläche der Electrode ansetzenden Gases proportional ist, bis zu einer Beladung des Quadratmillimeters der Electrode mit etwa 0,0<sub>5</sub>1 mg Wasserstoff, resp. 0,0<sub>5</sub>8 mg Sauerstoff. Bei diesen Versuchen dürfte indessen wohl noch zu beachten sein, dass durch Polarisation entwickeltes Gas sich nicht allein auf der Oberfläche der Electroden verdichtet, sondern in dieselben hineindringt, wie die Versuche der Herren Crova<sup>2)</sup>, v. Helmholtz<sup>3)</sup> und Root<sup>4)</sup> beweisen.

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 23. p. 453. 1873.

2) Crova, Mondes 5. p. 210. 1864; Wied. Galv. (2) 1. p. 306.

3) v. Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1873. p. 587.

4) Root, Monatsber. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1876. p. 217.

## 4. Einfluss der Temperatur.

Beetz<sup>1)</sup> behauptet, die electromotorische Kraft der Gasketten nehme mit der Erhöhung der Temperatur ab, und auch Macaluso<sup>2)</sup> ist zu demselben Resultat für schwach polarisirte Electroden gekommen, er findet aber die Kraft constant bei stark polarisirten Electroden.

Ich habe bei den drei erwähnten Drucken die Versuche über die Veränderung der electromotorischen Kraft mit der Erwärmung in verschiedener Weise variirt.

Erstens wurden beide Hälften des Hauptapparates gleichzeitig auf dieselbe höhere Temperatur bis zu 70° C. gebracht. Zweitens hielt ich die Hälfte, in der das Gas sich befand, auf constanter Temperatur und erwärmte nur die mit Wasser gefüllte, und drittens kehrte ich diesen Versuch um.

Um die Temperatur in beliebiger Höhe constant zu erhalten, benutzte ich den von Ostwald erfundenen Thermostaten.

Mein Resultat war, dass die electromotorische Kraft unabhängig von der Erhöhung der Temperatur ist, auch bei verschiedenen Drucken.

Ich theile nur zwei Tabellen mit Resultaten nach der dritten Versuchsanordnung mit, da einseitige und beiderseitige Erwärmung dieselben Werthe ergab:

Tabelle für Wasserstoff.

El. Kraft in Volt	H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,653	0° C.	0° C.
0,646	17	0
0,646	18	0
0,642	20	0
0,652	25	0
0,637	30	0
0,653	40	0
0,646	60	0
0,646	70	0

Mittelw. 0,647 V.

Tabelle für Sauerstoff,  
22 Stunden nach der Einführung  
des Gases.

El. Kraft in Volt	H	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0,424	0° C.	0° C.
0,4245	14	0
0,4242	24	0
0,425	35	0
0,4255	40	0
0,4257	50	0
0,4257	60	0
0,4258	70	0

Mittelw. 0,425 V.

1) Beetz, Pogg. Ann. 79, p. 109, 1871.

2) Macaluso, Ber. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss., Math.-phys. 25, p. 306, 1873.

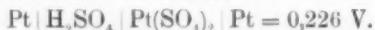
Beim Wasserstoff ist also die electromotorische Kraft dieselbe geblieben. Beim Sauerstoff ist zwar ein kleiner Unterschied vorhanden, der jedoch nicht von der Steigerung der Temperatur entstanden zu sein scheint, sondern dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die electromotorische Kraft der Sauerstoffkette langsam mit der Zeit zunimmt.

Eine Aenderung der Kraft mit der Steigerung der Temperatur, wie Beetz sie annimmt, scheint mir nur dann eintreten zu können, wenn die Erwärmung so stark ist, dass sie das occludirte Gas aus den Electroden auszutreiben im Stande ist.

##### 5. Versuche mit Platinsulfat.

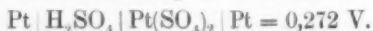
Schliesslich habe ich noch in Hinblick auf die Theorie von Warburg eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen die Flüssigkeit der Gaskette mit einer Lösung aus Platinsulfat versetzt war. Die Lösung enthielt 79.74 mg Platin auf 100 g.

A. a) In den einen Theil des Apparates habe ich ein Gemisch von 1 l der überall verwendeten verdünnten Schwefelsäure mit 6 g Platinsulfatlösung eingeführt, in dem anderen die reine Säure belassen. Es ergab sich:



Die electromotorische Kraft stieg langsam an.

b) 12 g Platinsulfatlösung in 1 l Säure:



Der Strom fliesst durch die Flüssigkeit von der Säure zu der Platinlösung.

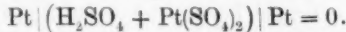
B. Wenn ich zu der 12 g Platinsulfatlösung enthaltenden Seite Sauerstoff zuführte, so blieb er ohne Einfluss, während er an die andere, nur in der Säure befindliche Electrode gebracht, die Kraft sofort auf Null reducirte und dann sogar eine schwache Kraft in der entgegengesetzten Richtung = 0,056 V. erzeugte.

C. Anders verhält sich die Sache für Wasserstoff. Bei Einführung des Wasserstoffs in den mit schwefelsaurem Wasser allein gefüllten Theil ergab sich eine grössere Kraft, als der Wasserstoff allein ohne Platinsulfat an der anderen Electrode erzeugen konnte; dagegen wirkte er, in den platinsulfathaltigen

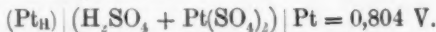
Theil gebracht, so, als ob das Platinsulfat gar nicht vorhanden wäre. Die electromotorische Kraft war = 0,645 V. und die Richtung des Stromes war von der mit Wasserstoff beladenen Electrode zu der Flüssigkeit.

D. Wurde von vornherein Platinsulfatlösung der ganzen Flüssigkeit der Kette zugesetzt, so ergab sich:

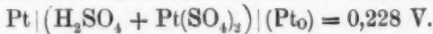
a) 1 g Platinsulfatlösung auf 1 l Säure:



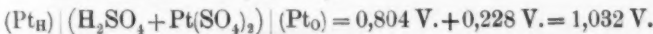
b) Die Concentration war dieselbe, aber auf einer Seite Wasserstoff hinzugebracht:



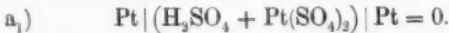
c) Dieselbe Concentration auf einer Seite Sauerstoff:



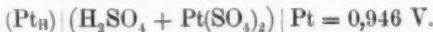
Die Summe von b) und c):



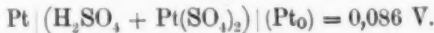
Bei den folgenden Versuchen wurde auf 1 l Säure 6 g Platinsulfatlösung zugesetzt. Es folgte:



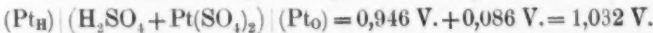
b<sub>1</sub>) Auf einer Seite Wasserstoff:



c<sub>1</sub>) Auf einer Seite Sauerstoff:



Die Summe von b<sub>1</sub>) und c<sub>1</sub>):



Also: Mit der Zunahme der Concentration fällt die Kraft an der Seite des Sauerstoffs, die des Wasserstoffs aber steigt um dieselbe Grösse, sodass die Summe constant bleibt.

Bei einem Zusatz von 1—12 g Platinsulfatlösung konnte ich für Sauerstoff, selbst nach 72 Stunden, keine Vergrößerung der sofort wahrgenommenen Kraft constatiren, während, wie oben angegeben, bei reiner Säure schon nach 22 Stunden eine merkliche Vergrößerung eingetreten war.

Die Gesamtheit aller Versuche würde sich nach der Theorie von Warburg folgendermaassen erklären lassen:

Die Wirkung des Wasserstoffs besteht darin, dass er das Platin um die Electroden herum ausfällt, die Lösung wird

also daselbst verdünnter, es tritt ein Concentrationsstrom ein, der von ( $Pt_H$ ) durch die Flüssigkeit nach der anderen Electrode fliesst. Diese Concentrationsströme haben einen grösseren Betrag, wenn die Flüssigkeit einen Zusatz von Platinsulfat enthält, weil dann noch grössere Concentrationsunterschiede erzeugt werden. Dementsprechend sehen wir aus den Versuchen D.: a), b<sub>1</sub>), dass die Kraft grösser ist als diejenige, die der Wasserstoff erzeugen konnte, wenn der Apparat mit reiner Säure gefüllt war. Dasselbe finden wir aus den Versuchen C., wenn der Wasserstoff in den Platinsulfatlösung nicht enthaltenden Theil eingeführt ist, dagegen wird die electromotorische Kraft dieselbe wie bei reiner Säure, wenn der Wasserstoff in den das Platinsulfat enthaltenden Theil des Apparates eingeführt wird, da er in diesem Falle das Platin ausfällt und so dieselben Bedingungen um die Electrode herum erzeugt, wie sie bei reiner Säure bestehen.

Dasselbe gilt für Sauerstoff, aber in entgegengesetztem Sinne, d. h. der Sauerstoff würde durch Auflösung Ströme erzeugen, die von reiner Säure zu der ( $Pt_O$ )-Electrode fliessen. Wenn der Sauerstoff in den mit reiner Säure gefüllten Apparat eingeführt ist, so sind nach Warburg die von Sauerstoff erzeugten Concentrationsunterschiede sehr gross und geben einen merkbaren Ausschlag. Enthält dagegen die Flüssigkeit Platinsulfatlösung, so wird das Verhältniss der Concentrationen sich um so mehr der 1 nähern, je mehr Platinsulfatlösung in der Flüssigkeit ist, da die von Sauerstoff aufgelöste Platinmenge jedenfalls sehr klein ist gegen die von vornherein der Flüssigkeit zugesetzte Menge.

Dabei möchte ich indess aus den vorliegenden Versuchen nicht ohne Weiteres schliessen, dass daneben nicht auch der Wasserstoff selbst bei seiner Occlusion in Platin die Stellung desselben ändern kann.

#### 6. Electromotorische Kraft mit Kohlenelectroden.

Auf Grund der vorgetragenen Ideen von Warburg habe ich noch Versuche mit Electroden angestellt, bei denen eine Auflösung in der umgebenden Flüssigkeit ausgeschlossen war und auch durch Einführung von Gasen keine Ausfällung oder Auflösung stattfinden konnte, nämlich mit Kohlenelectroden,



und zwar habe ich sowohl Kohle von Glühlampen, als auch von Bogenlampen benützt. Die Kohle der Bogenlampen habe ich bis auf 1 mm Durchmesser abgeschliffen und sie 6 Stunden in  $\text{HCl}$ , 12 Stunden in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schliesslich in destillirtem Wasser ausgekocht.

Bei beiden Kohlensorten ergab sich weder bei Beladung mit Wasserstoff, noch mit Sauerstoff ein Strom. Kohlenelectroden verhalten sich also jedenfalls anders als Platinelectroden, was der Warburg'schen Auffassung durchaus entsprechen würde. Diese Erscheinungen an Gasketten mit Kohlenelectroden könnten leicht zu der Erwartung führen, dass bei Kohlenelectroden im Gegensatz zu Platinelectroden auch keine Polarisationserscheinungen auftreten. Diese Vermuthung hat sich aber nicht bestätigt, wie durch folgenden Versuch festgestellt wurde:

Ich hatte drei gereinigte Kohlenelectroden von Glühlampen an den Enden *a*, *b* und *h* mit schwarzem Siegellack angeschmolzen und führte nach der früher beschriebenen Weise bei *a* Wasserstoff und bei *b* Sauerstoff ein; bei Verbindung je zweier der Electroden mit dem Electrometer ergab sich kein Ausschlag. Dann hatte ich *a* und *b* mit einem Daniell zu einem Kreise geschlossen, und nachdem ich den Strom durchgeleitet hatte und die Batterie ausgeschaltet war, beobachtete ich den Polarisationsstrom von  $\text{C}_\text{H}|\text{C}_\text{O}$ ,  $\text{C}_\text{H}|\text{C}$  und  $\text{C}_\text{O}|\text{C}$ . Es ergab sich bei diesen drei Arten der Combination immer ein Strom, dessen Stärke von der Zeitdauer der Durchleitung des Stromes abhängig war, sodass ich bei verschiedener Zeitdauer verschiedene Werthe erhalten hatte.

Dass allerdings ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Kohlen- und Platinelectroden auch bei der Polarisation bestehe, das zeigt der schnelle Abfall der electromotorischen Kraft, die an den Kohlen durch 5 Minuten langes Durchleiten eines Stromes von 1 Dan. hervorgerufen wurde. Im ersten Moment hatte die Kraft eine Stärke von 0,76 Dan. und war nach 5 Min. fast gleich Null. In der Fig. 4, wo als Abscissen die Zeiten und als Ordinaten die Ausschläge des Electrometers aufgetragen sind, habe ich diese schnelle Abnahme der Kraft bei Kohlenelectroden mit dem für Platin beobachteten langsamen Abfall zusammengestellt.

Ich möchte es indessen dahingestellt sein lassen, ob diese

Polarisationsversuche völlig einwurfsfrei sind. Die Kohlen sind nämlich porös, und da sie aussen in Quecksilber eintauchten, so könnte immerhin die Möglichkeit einer directen Berührung der Flüssigkeit mit dem Quecksilber vorhanden sein und eine Beeinflussung der Versuchsergebnisse durch diesen Umstand gegeben sein. Es würde lohnend erscheinen, diese Versuche mit grösseren Vorsichtsmaassregeln zu wiederholen. Ich theile sie mit, ohne einen unbedingten Schluss aus ihnen ziehen zu wollen.

Das Ergebniss meiner Versuche lässt sich in folgender Weise zusammenfassen:

1) Die electromotorische Kraft einer mit Wasserstoff beladenen Platinplatte gegen eine Platinplatte in gasfreier Schwefelsäure hat nicht die bisher gefundenen Werthe. Für Wasserstoff ist die Kraft vielmehr kleiner, d. h. = 0,646 V., für Sauerstoff grösser = 0,372 V.

2) Die electrolytisch entwickelten Gase Wasserstoff und Sauerstoff wirken ganz ebenso wie die chemisch entwickelten.

3) Durch Zusatz von Platinsulfatlösung verkleinert sich die electromotorische Kraft eines Sauerstoffelementes, die electromotorische Kraft eines Wasserstoffelementes dagegen wächst, und zwar derartig, dass die electromotorische Kraft eines Wasserstoff-Sauerstoffelementes durch Zusatz von Platinsulfatlösung nicht verändert wird.

4) Die electromotorische Kraft ist unabhängig von der Aenderung der Dichtigkeit und Temperatur des eingeführten Gases.

5) Kohlenelectroden verhalten sich in einem Gaselement oder bei Polarisation durch einen Strom wesentlich anders als Platinelectroden.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrath G. Wiedemann, für die Unterstützung bei dieser Arbeit meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

Leipzig, im Juli 1891.

IV. *Ueber Electrostenolyse;*  
*von Ferdinand Braun.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 6–10.)

1. In einer ersten Mittheilung<sup>1)</sup> hatte ich von einer Anzahl von Salzlösungen das folgende Verhalten nachgewiesen: theilt man einen mit der Flüssigkeit gefüllten Trog durch eine isolirende dünne Wand, in welcher eine schmale Spalte angebracht ist, so scheidet sich an diesem Spalt das Metall der Salzlösung ab, sobald man einen electricischen Strom durch die Flüssigkeit schickt, sodass es den Anschein hat, als wirke der Spalt selber wie eine Electrode. Die Erscheinung ist aber von allen seither bekannten electrolytischen Vorgängen dadurch charakteristisch unterschieden, dass nicht die hindurchgehende Electricitätsmenge, sondern die Intensität der Strömung ausschlaggebend ist. Hält man sich unterhalb einer gewissen Stromstärke, so bleiben die Wirkungen selbst bei stundenlangem Stromdurchgange aus. Erst wenn ein gewisser Werth überschritten ist, entsteht das Metall und dann meist so rasch, dass schon nach wenigen Secunden sichtbare Mengen vorhanden sind. Diese kritische Stromstärke habe ich als Grenzdichte bezeichnet. Bei günstigen Verhältnissen lässt sie sich recht scharf nachweisen. Es ist mir öfter vorgekommen, dass ein Strom von der relativen Intensität 100 über eine Stunde lang durch den Spalt floss, ohne dass Metallausscheidung an ihm eintrat, während eine Steigerung auf 105 sie herbeiführte. Es ist bekannt, dass die gewöhnliche Electrolyse eine solche Discontinuität, ob schon man sie erwarten sollte, jedenfalls unter den bisher erreichten Versuchsbedingungen factisch nicht aufweist.

Um eine kurze Bezeichnungsweise, welche nur an die Thatsache sich anschliesst, zu haben, werde ich mir gestatten, die in Rede stehende Erscheinung Electrostenolyse (*το στενόν*, die Enge) zu nennen. Wo keine Verwechslungen zu befürchten sind, genügt es auch, von Stenolyse und stenolytischen Producten zu reden.

1) F. Braun, Sitzungsber. d. Berl. Acad. 47. p. 1211. 1890. Wied. Ann. 42. p. 450. 1891.

2. Die früher benutzten Scheidewände waren Glas, von ca. 1 mm Wanddicke, in welchem sich ein Sprung befand; ferner Glimmerblättchen von verschiedener Dicke, bis zu ca. 0,04 mm herunter, in die eine Spalte bis zu 0,06 mm Breite geschnitten war. Die Lösungen, bei denen Stenolyse beobachtet wurde, waren: Silbernitrat, Bleiacetat und Bleinitrat; Goldchlorid; Cobaltnitrat; Palladiumnitrat; Platinchlorid; Eisensulfat. — Keine Wirkung hatte ich gefunden bei Salzen von Nickel, Zink, Kupfer<sup>1)</sup>, Wismuth, verschiedenen Lösungen von Alkalimetallen, ebensowenig bei Schwefelsäure und Salzsäure.

3. Die Grenzdichten sind, namentlich für verdünnte Lösungen, im allgemeinen nicht hoch. Sehr beträchtlich sind aber im Gegensatz dazu die Potentialgefälle, denen die Flüssigkeit unterworfen sein muss. Die Zahlen, welche ich p. 459 meiner ersten Abhandlung gab, will ich in der Weise erweitern, dass ich die auf den Electroden herrschende Potentialdifferenz hinzufüge. Der grösste Theil dieses Potentialgefälles liegt in dem engen Flüssigkeitscanale. Ich habe es nicht direct gemessen. Da es aber zunächst nur auf ein ungefähres Bild ankommt, so will ich das im weiteren Flüssigkeitsraume auftretende Gefälle vernachlässigen, ferner annehmen, dass es im Canale gleichmässig sei und in der letzten Spalte der folgenden Tabelle das aus der Dicke des Glimmerblättchens berechnete Gefälle, welches auf eine 1 mm lange Schicht kommen würde, anführen.

Tabelle I. Silbernitrat.

Gehalt an Salz in 100 Lösung	Grenzdichte		Potentialgefälle	
	relativ	absolut	wirkliches	auf 1 mm ber.
50	nicht erreicht	—	—	—
20	0,420 Amp.	6,88 Amp. mm <sup>2</sup>	37,6 Volt	940 Volt
10	0,210	3,44	30,1	752
5	0,110	1,80	27,7	692
2	0,032	0,524	26,1	652
1	0,0090	0,147	21,4	535
0,5	0,0030	0,049	26,8	670
0,1	0,0015	0,0246	32,2	805
0,05	0,0009	0,0147	32,0	800
0,01	0,0002	0,0041	36,0	900

1) Für eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür hat inzwischen Hr. Cantor (von der Annahme ausgehend, dass die Oxy salze zwar primär Stenolyse erleiden möchten, sich aber dadurch in Oxydulsalze ver-

Die Zahlen zeigen, dass die zur Stenolyse nöthige electromotorische Kraft ein Minimum hat für eine ca. einprocentige Lösung, um, wahrscheinlich sehr stark, anzuwachsen beim Uebergang zum ganz salz- oder ganz wasserfreien Zustande des Electrolyten.

Für die Salze, welche ich bisher überhaupt zerlegen konnte, scheinen die Grenzdichten immer von wesentlich gleicher Grössenordnung zu sein. Zum Vergleich gebe ich eine Beobachtungsreihe mit Eisensulfat; ein in Glimmer gebohrtes Loch, 0,113 mm lang und 0,0659 mm breit, diente zum Versuch. Der Flächeninhalt des Loches wurde unter der Annahme, es sei elliptisch, berechnet.

Tabelle II.

Eisensulfat, verglichen mit Silbernitrat.

Gehalt der Lösung an Salz	relativ	absolut
21 % = 1 Mol. auf 32 Mol. H <sub>2</sub> O	0,0055 Amp.	0,234 Amp./mm <sup>2</sup>
10,5 = 1 " " 72 " "	0,0061 "	0,260 "
5,25 = 1 " " 152 " "	0,0035 "	0,149 "
2,62 = 1 " " 314 " "	0,0024 "	0,102 "
1,31 = 1 " " 636 " "	0,0012 "	0,051 "
0,5 % AgNO <sub>3</sub> d. h. 1 Mol. auf 1880 Mol. H <sub>2</sub> O	0,0004 "	0,017 "

4. Die Aufgabe, welche ich mir zunächst stellte, war, die Bedingungen der Stenolyse näher zu untersuchen, um daraus womöglich eine zu einer Erklärung führende Vorstellung ableiten zu können.

Aus den Zahlen der Tab. I kann man schliessen, dass die Ionen im Spalt sich mit grosser Geschwindigkeit bewegen müssen. Nach den Berechnungen von F. Kohlrausch<sup>1)</sup>, denen die Annahme zu Grunde liegt, dass alle Salztheilchen des Electrolyten gleichmässig an der Stromleitung betheiligt sind, würde die Geschwindigkeit (oder richtiger die Weglänge), welche die Ionen Ag und NO<sub>3</sub> durch

wandeln im hiesigen Institut Stenolyse nachgewiesen. Auch bei Thalliumsulfat habe ich sie erhalten.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 206. 1879.

die Kraft 1 Volt/mm annehmen, resp. = 0,043 und 0,049 mm/Sec. betragen. Im obigen Versuche würden die Silberatome sich im Spalt pro Secunde um rund 26 mm von ihrer Stelle entfernt haben. Bei den darnach vielleicht sehr grossen Geschwindigkeiten, welche den Ionen zukommen, könnte man geneigt sein, die Electrostenolyse wie eine chemische Dissociation aufzufassen. Wenn ein gasförmiger Körper, z. B. H<sub>2</sub>, beim Erhitzen sich zersetzt, ohne dass die Molecülzahl eine Aenderung erfährt, so scheinen mir zwar unsere Anschauungen über den Gaszustand nichts zu enthalten, wodurch ein Zusammengehen gleichartiger Atome a priori verlangt würde. Aber da erfahrungsmässig gesteigerte Temperatur, wenigstens im allgemeinen, die Bedingung für diese Umsetzung ist, so ist dies identisch mit Zunahme der Moleculargeschwindigkeit und der intramolecularen Bewegung. Entscheidend dürfte gerade die letztere sein; und während wir durch Wärmezufuhr gleichzeitig beide Bewegungen vergrössern, können wir bei Electrolyten durch den Strom vorzugsweise auf die intramoleculare Bewegung allein wirken. Nach dieser Auffassung würde der Strom einen dem thermischen Dissociationszustand ähnlichen schaffen. Die Producte der Dissociation würden sich, wie auch sonst, mit Vorliebe an rauhen Flächen abscheiden, und die Stenolyse gäbe vielleicht ein Mittel an die Hand, die Grösse der zur Dissociation nöthigen intramolecularen Bewegung zu schätzen.

Eine Consequenz dieser Anschauung würde sein, dass die Stenolyse bei gleicher Stromdichte eintreten müsste, unabhängig von der Weite der Oeffnung. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass dies nicht der Fall ist. Die oben gegebene Tabelle zeigt das Gleiche, wenn man berücksichtigt, dass für einen engeren Spalt (Riss in Glasröhre von ca. 0,04 mm Breite) ein Potentialgefälle von ca. 30 Volt/mm zur Zersetzung genügt, während bei dem weiteren Spalt etwa der 20fache Betrag gefordert wird.

Ein anderer hierher gehöriger Versuch ist der folgende: In ein dünnes Mikroskopdeckgläschen wurde vor der Lampe ein kleines Loch geschmolzen; es war von nahezu elliptischer Gestalt (0,45 mm breit, 0,66 mm lang). Dieses diente in 0,5procentiger AgNO<sub>3</sub>-Lösung als Diaphragma, nachdem

quer vor die Oeffnung ein 0,014 mm dickes Glasfädchen gespannt war. Als der Strom von 22 Accumulatoren hindurchgeleitet wurde, schied sich weder an den Seiten des Glasfadens, noch im allgemeinen an den Rändern der Oeffnung Silber aus. Nur in einer Ecke, da, wo der Glasfaden dem Rande dicht auflag, entstand Metall. Diese Beobachtung zeigt, dass der dünne Glasfaden einen Flüssigkeitsspalt nicht ersetzt.

In einem anderen in Deckglas angebrachten Loche von 0,171 mm Breite (an der schmalsten Stelle) war auch keine Stenolyse mehr zu erhalten. Aehnliches findet sich bei Löchern ungefähr gleicher Grösse in Glimmer. Gehen aber von einer solchen Oeffnung Risse aus, so scheidet sich in letzteren Silber ab, auch wenn die Oeffnung selber noch metallfrei ist. Wächst dasselbe allmählich bis zum Rande des Loches und entsteht dort eine Gasblase, welche sich allmählich soweit vergrössert, dass sie fast die Oeffnung ausfüllt, so erfolgen nun in dem verengten Canale rasch starke Ausfällungen von Metall.

In einem derartigen Loche (besonders auffallend fand ich es mit Eisensulfat) erscheint, wenn man es unter dem Mikroskop betrachtet, bisweilen ganz plötzlich mitten in der Oeffnung ein kleines, rasch wachsendes Gasbläschen und nachher zwischen Blase und Rand Metall. Bei aufmerksamer Beobachtung überzeugt man sich aber, dass das Gasbläschen erst entsteht, wenn schon seitlich, etwa in Rissen, Metall ausgeschieden ist, dass es von ihm in die Flüssigkeit hineinschiesst und sich nun, aus der wahrscheinlich mit Gas übersättigten Lösung, vergrössert.

5. Immerhin könnte man noch denken, der feste Rand begünstige, wenn nicht die Abscheidung, so doch das Haften des Metalles; dasselbe entstehe auch in der freien Flüssigkeit, falle aber zu Boden, ehe es zu einer deutlich sichtbaren Masse angewachsen sei. Um darüber eine Entscheidung treffen zu können, wurden Lösungen hergestellt, welche ausser 0,5 Proc.  $\text{AgNO}_3$ , resp. 1, 2 und 5 Proc. Gelatine enthielten. Tröge, welche dünne Glimmerplatten als Scheidewände enthielten, wurden mit der erwärmten und dann leicht flüssigen Gelatine gefüllt. Nach dem Abkühlen bis nahe auf  $0^\circ$  war



der Inhalt starr, während die Leitungsfähigkeit, wenigstens bei geringem Gelatinegehalt, keine wesentliche Verschlechterung erfahren hatte. Die Oeffnungen waren Spalten der gewöhnlichen Form, oder auch sehr spitzwinkelige Dreiecke. Das Metall schied sich auch hier immer an denselben Stellen aus, wo man es bei einer gleichviel Salz enthaltenden Lösung beobachtet hatte. Das Silber bleibt jetzt an seinem Entstehungsorte; da Strömung der Flüssigkeit und damit eine mechanische Fortführung von Metalltheilchen von den Electroden aus, vollständig ausgeschlossen ist, so ist das Auftreten des Metalles mitten in der durchsichtigen festen Masse ganz besonders überraschend. In der freien Oeffnung selber fand auch hier niemals Stenolyse statt. — Lässt man den Strom längere Zeit geschlossen, so schmilzt allmählich am Spalt die Gelatine, und es zieht sich von ihm aus in einem halbrunden Bogen ein Kranz von Gasbläschen in die Höhe.

Der Versuch war noch in einer anderen Absicht angestellt. Er lehrt uns, dass nicht die Beweglichkeit der ganzen Flüssigkeit in Betracht kommt, sondern dass nur die Geschwindigkeit derjenigen Theile, welche auch für die Diffusion und electricische Leitfähigkeit maassgebend sind, eine Rolle spielt.

7. Wenn ich nach dem Mitgetheilten eine Erklärung durch Analogie mit thermischer Dissociation fallen lasse, so möchte ich, ehe ich weiter gehe, zuvor einen Einwand beseitigen. Als Wände wurden bisher immer Silicate (Glas, Glimmer) verwendet. Von diesen ist der eine sicher ein electrolytischer Leiter. Bei den grossen Potentialgefällen, welche gebraucht werden, könnte nun ein Theil des Stromes durch die Wand seinen Weg nehmen, speciell durch die rechtwinkelige Ecke, welche die Aussenfläche und der Canal miteinander bilden, dort Spuren Metall ausscheiden, und diese könnten durch den Strom fortwachsen.

Man beobachtet die Erscheinungen aber auch in anderen Wänden; z. B. wenn feine Oeffnungen angebracht sind in paraffinirtem Papier oder noch besser in altem, gut getrocknetem Pauspapier; in Häutchen von Collodium und Guttapercha (Traumaticin), ferner in Rissen in Quarzplatten.



8. Noch besser werden diese Bedenken hinweggeräumt durch die Versuche, welche ich anstellte, um zu erkennen, wo eigentlich die Stenolyse beginne und zu deren Beschreibung ich mich jetzt wende. — Dass in einem gleichmässig dicken Canal gleichzeitig an allen Punkten die Flüssigkeit zersetzt werden sollte, hatte ich schon in meiner ersten Mittheilung nach allgemeinen Erwägungen als nicht wahrscheinlich bezeichnet. Eher könnte man denken, die Zerlegung beginne an Stellen, wo die Geschwindigkeit der Ionen rasch wechselt; wenn z. B. der Strom aus einem engen Canal in einen weiten Raum tritt, so würden die Kationen mit grosser Geschwindigkeit an die Discontinuitätsstelle hingetrieben, mit kleiner weitergehen. Es könnte daher eine Stauung derselben eintreten. Dass diese Annahme eine Störung des stationären Zustandes involvirt, dürfte nicht entscheidend sein bei der Frage, ob sie zulässig ist.

Ob eine solche Querschnittsänderung bestimmend sei, habe ich in verschiedener Weise zu prüfen gesucht; z. B. wurden mittelst eines besonders geschliffenen Bohrers conisch zulaufende Löcher in Glimmerblättchen gebohrt und in diesen die Stenolyse untersucht. Es konnte kein Unterschied mit geänderter Stromrichtung in der Grösse der Grenzdichte aufgefunden werden.

Die folgenden Beobachtungen zeigen dies noch deutlicher und führen in der Kenntniss der Bedingungen weiter. Ein Steinheil'sches Hohlprisma mit angesprengten Glasplatten wurde benutzt; der enge Raum zwischen dem Prismenkörper und der aufgelegten Glasplatte diente zur Stenolyse (Fig. 8); der mit Salzlösung gefüllte Hohlraum des Prismas nahm die eine Electrode, ein Becherglas, in welches das Prisma gestellt war, ebensolche Lösung und die andere Electrode auf. Da weder die mir damals zur Verfügung stehenden 22 Accumulatoren, noch die Spannung meiner Dynamomaschine (80 Volt) für Stenolyse unter diesen Bedingungen ausreichten, so habe ich die 22 Accumulatoren mit einer Batterie von 160 kleinen Latimer-Clark-Elementen der früher beschriebenen Form<sup>1)</sup> combinirt; der Strom, welcher etwa die vierfache Intensität des blossen Accumu-

1) F. Braun, Wied. Ann. 31. p. 870. 1887.

latorenstromes erreichte und sich Stunden lang leidlich constant hielt, genügte nun zur Stenolyse.

Hier änderte sich, wenn auch nicht plötzlich, so doch sehr rasch der Querschnitt des Flüssigkeitsraumes. Man beobachtete für eine bestimmte Stromrichtung die Stellen, wo sich Silber niederschlug. Dasselbe scheidet sich nicht etwa gleichmässig ab, wie es bei einem chemischen Process geschieht, sondern bevorzugt gewisse Orte, und in einer ganz besonderen Weise scheinen freilich die Uebergangsstellen zur Ausscheidung geeignet. Entfernte man dann aber mit Salpetersäure wieder das Metall, saugte mit der Wasserluftpumpe destillirtes Wasser und nachher Silbernitratlösung in den Zwischenraum und schickte durch ihn den Strom in der entgegengesetzten Richtung, so begann die Stenolyse wesentlich an den gleichen Punkten. Die Metallabscheidung schreitet von den ersten Ansatzstellen an durch die Flüssigkeit gegen die Stromrichtung fort; dadurch werden natürlich die Bilder, welche man nach längerem Stromdurchgang erhält, je nach der Stromrichtung verschieden.

Man kann kaum etwas Sicheres auf Grund weniger Beobachtungen sagen. Ich glaube aber aus zahlreichen und in verschiedenen Formen angestellten Versuchen schliessen zu dürfen, dass 1) nicht gerade die Stelle, wo die Strombahn sich erweitert oder verengert (wenn man im Sinne des Stromes geht) für den Beginn der Stenolyse entscheidet; es bleibt vielmehr, auch wenn die Stromrichtung umgekehrt wird, also an Stelle einer Erweiterung eine Verengung tritt, wesentlich der gleiche Punkt bevorzugt; 2) man kann nicht durch eine rasche Querschnittsänderung bewirken, dass die Stenolyse an dieser Stelle beginnt. Ich habe z. B. vergebens versucht, dem sich niederschlagenden Metall einen bestimmten Ort anzuweisen, indem ich in eine ebene Glasplatte eine Anzahl Striche der verschiedensten Formen und Zusammenhänge einkratzte, eine zweite ebene Platte darauf legte, den Zwischenraum mit dem Electrolyten füllte und Stenolyse einleitete. Es war kein Einfluss der Ecken, der Querschnittserweiterungen oder dergleichen zu bemerken. Ebenso wenig gelang es in Glasschliffen, als Rinnen in den vorher untadelhaften Schliff eingedreht waren, dorthin den

Beginn der Stenolyse zu verlegen. Wenn einzelne Beobachtungen einmal auf einen Einfluss hindeuteten, wurde durch andere dem widersprochen. Auch als auf eine Planplatte eine zweite, deren Schmalseite eben geschliffen und möglichst scharfkantig war, unter schwacher Neigung (Fig. 6) aufgesetzt wurde, fand sich die Metallabscheidung zwar immer von der engsten Stelle ausgehend; bei umgekehrter Stromrichtung fing sie aber immer genau an denselben Punkten an. Dass nicht die ganze Kante gleichmässig wirkte (vgl. Fig. 7), rührte, das scheint mir jetzt unbedenklich anzunehmen, davon her, dass der Rand stellenweise ausgesprungen war.

9. Die Beobachtungen mit dem Hohlprisma lehren nun auch, wie die Stenolyse von den Querdimensionen des durchflossenen Leiters abhängt. Fig. 8 ist eine ziemlich genaue Abbildung der Metallabscheidungen; man liess den Strom, damit man die Anfangsstellen gut unterscheiden könne, nur einige Minuten geschlossen. Die nummerirten gebogenen Linien sind die Newton'schen Ringe; der mit 0 bezeichnete Raum ist vom schwarzen Fleck ausgefüllt; der Pfeil bezeichnet die Stromrichtung. Das Silber wächst immer wesentlich radial, und man beobachtete weder im hier wiedergegebenen Versuch, noch in anderen einen deutlich ausgesprochenen Einfluss der Dicke. Wenn die Stenolyse auch mit Vorliebe am Rande anfängt, so kommen doch auch Abscheidungen mitten im capillaren Raume vor; es sind also irgend welche locale Einflüsse da, aber es ist mir nicht gelungen, sie zu beherrschen. Die Platten waren im obigen Versuch sorgfältig gereinigt.

Indem ich ein sehr dünnes Glimmerblättchen zwischen Prisma und Planglas schob und mit Kitttropfen alles aneinander befestigte, habe ich Silberabscheidung noch im sechzehnten, selbst im zwanzigsten Ring (rund 0,003 mm Dicke) erhalten können; andererseits auch im dunkeln Raum an Stellen, wo die Dicke, gleichmässige Neigung der Lamelle vorausgesetzt, etwa zu dem zehnten Theil einer Viertelwellenlänge, d. h. zu 0,0414 mm sich berechnen würde. Erinuert man sich, dass in Spalten noch von 0,06 mm Weite Stenolyse eintritt, so übersieht man, in wie weiten Grenzen die Breite variiren kann.

Da Stenolyse in solchen Versuchen auch mitten unter dem Planglase erfolgt, so beweist dies unzweideutig, dass Leitung durch die Wand keine Rolle spielt.

10. Es ergeben sich nun verschiedene bequeme Versuchsformen zum Nachweis und Studium der Erscheinungen; z. B. man benutzt den Raum, welchen man erhält, wenn man auf eine Planplatte eine zweite, mit ihrer schmalen und eben polirten Seite aufsetzt. — Bequemer ist es, auf den ebenen Boden eines Glastroges oder eine eingelegte Planplatte ein unten eben geschliffenes, eventuell polirtes Glasrohr zu stellen. Die Röhre scheint sich mit grosser Regelmässigkeit aufzusetzen, wenigstens differirten die Widerstände der Flüssigkeit in verschiedenen Versuchen gewöhnlich nur um einige Procent voneinander. Sind Platte und Röhre gut eben, so hält sich eine Niveaudifferenz der Flüssigkeit tagelang, scheinbar sogar ohne Aenderung, sodass man geneigt sein könnte, eine statische Reibung der Flüssigkeit anzunehmen. Ich überzeugte mich aber, als Fuchsin der inneren, höher stehenden Flüssigkeitssäule hinzugefügt war, dass nach mehreren Stunden wenn auch schwache, so doch unverkennbare Rothfärbung im Wasser des äusseren Gefässes eingetreten war.

Auch hier findet die Zersetzung nicht gleichzeitig an allen Stellen statt. — Man beobachtet am bequemsten, indem man die Unterseite des Glasgefässes freistellt, in einem untergelegten Spiegel.

11. Die bis jetzt angeführten Thatsachen schliessen eine Wirksamkeit der Ränder als Leiter oder Krystallisationspunkte aus; es könnten aber die durch den Contact mit der Flüssigkeit entstehenden electricischen Wandschichten eine Rolle spielen. Dass alle Wände, unabhängig von der Substanz, sich gleich verhalten, würde nichts dagegen beweisen; denn nach den seitherigen Erfahrungen fällt bei allen wässerigen Lösungen und den verschiedensten Wänden der positive Theil der an ihnen gebildeten Doppelschicht in die Flüssigkeit. Dieser der Flüssigkeit nähere Theil könnte den Eintritt des Kations in den Raum erschweren, während das einmal eingetretene Ion, kurz nachdem es die Uebergangsstelle passirt hat, nicht mehr beeinflusst würde. Man

kann nun wenigstens einen Rand leicht eliminiren durch die folgende Versuchsanordnung.

Ein kurzes Glasröhrchen wird auf eine Platte gekittet; sein oberes, offenes Ende ist eben geschliffen. Man setzt es in einen Glastrog und gibt in diesen, sowie in das Röhrchen den Electrolyten. Man kann der Oberfläche der Flüssigkeit eine Form geben, wie sie die Fig. 9 zeigt. Die Flüssigkeit ist dabei zusammenhängend, ohne dass die Kuppe abfließt<sup>1)</sup>; leitet man nämlich einen Strom von der Electrode *A* nach *B* oder umgekehrt, so zeigt der Multiplicator einen Ausschlag und es bilden sich an der scharfen Kante  $\alpha$  die stenolytischen Producte; die Ausscheidung beginnt immer an der dünnsten Stelle des Flüssigkeitskeiles; das Metall wächst dem Strom entgegen. Man kommt hier mit verhältnissmässig kleinen electromotorischen Kräften aus. — Die Metalle, namentlich Silber, legen sich vorzugsweise der Flüssigkeitsoberfläche an; dies kann von der voluminösen Beschaffenheit des Silbers herrühren. In der That beobachtet man bei grossen Stromstärken das früher beschriebene Leuchten, welches eingeschlossenen Wasserstoff andeutet.

12. Mit dieser Versuchsform lässt sich auch die Frage erledigen, ob etwa einer raschen Aenderung in der Richtung der Stromfäden eine Bedeutung zukommt. Wenn electrolytische Leitung an den Transport materieller Theilchen geknüpft ist, so ist die Annahme einer Trägheit der electrischen Bewegung eine natürliche Consequenz und man kann sich Vorstellungen bilden (in Analogie zu der Gastheorie), welche zu einer localen Vergrösserung der Dichte einzelner Ionen (in der Volumeneinheit) führen. Der folgende Versuch lässt aber nichts derartiges erkennen.

Benutzt man ein schräg abgeschliffenes Glasrohr (Fig. 10), so tritt die Metallabscheidung, obschon die Tangente an die Flüssigkeitsoberfläche auf der einen Seite fast stetig, auf der anderen Seite dagegen sehr plötzlich ihre Richtung ändert, doch überall mit merklich der gleichen Leichtigkeit auf.

1) Es scheint dies aber nur möglich zu sein, wenn beiderseits vom Rande Flüssigkeit von gleicher Beschaffenheit, bezw. gleicher Capillarconstante sich befindet.

13. Die zuletzt angeführten Versuche machen einen Einfluss der Doppelschichten an der Wand sehr unwahrscheinlich. Um aber den Kreis der zur Erklärung verwendbaren Umstände möglichst einzugrenzen, schien es mir höchst wünschenswerth, die Wände ganz zu beseitigen, und ich habe darauf viel Mühe verwendet. Mit freihängenden Membranen konnte ich keine Resultate erzielen; auch freie Flüssigkeitscylinder waren von stabiler Form nicht in der nöthigen Dünne herzustellen; endlich gaben feste Electrolyte, wie  $\text{AgJ}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  keine Entscheidung. Ich versuchte es daher wieder mit gelatinösen Substanzen (0,5 Proc.  $\text{AgNO}_3$ , 2 Proc. Gelatine). Als ich eine ebene Fläche dieser Gallerte mit der möglichst scharfen Kante eines zweiten Stückes sich berühren liess und einen Strom hindurchschickte, war jedoch keine Stenolyse zu bemerken. Die Masse ist aber auch noch weit vom eigentlich festen Zustande entfernt; die anfangs kleine Berührungsfläche zweier Gelatineklumpen verbreitert sich von selber, und wenn gar die Wärmewirkung des Stromes hinzukommt, so sind die dünnsten Stellen bald so ausgeflossen, dass ein negativer Erfolg nicht mehr auffallen kann. Ich versuchte daher kurz dauernde Ströme von möglichst hoher electromotorischer Kraft; es gelang, wenigstens in einigen Versuchen ein unzweifelhaftes Resultat zu erhalten, und zwar in der folgenden Weise: Eine Leydener Batterie von 16 grossen Flaschen wurde von einem Inductionsapparat durch eine gegenüber gestellte Spitze geladen; sie entlud sich durch ein Funkenmikrometer und den Electrolyten. Die Kugeln des Mikrometers waren 0,1 mm voneinander entfernt, dem Entladungspotentiale von 700 Volt entsprechend. Bei dieser kleinen Funkenstrecke erfolgt die Entladung continuirlich; in einem Glastrog mit Glimmerwand und Spalte treten am letzteren keine Funken auf, aber bald an den Electroden und im Spalt Metallabscheidung.

In den Schliessungskreis der Batterie wurde nun die Silbergelatine gebracht, und zwar in der folgenden Weise vorbereitet. In einen flachen Glastrog hatte man die erwärmte Masse gegossen, diese abgekühlt und bei Frostwetter einige Zeit vor das Fenster gestellt. Es friert dann eine Reihe spießförmiger Eiskrystalle aus; dadurch wird die Oberfläche

mit scharfen Kanten durchsetzt, und diese Rauhgigkeit bleibt, auch wenn die Gelatine wieder ins Warme gebracht wird. Solche feine scharfe Erhebungen habe ich auf mechanischem Wege nicht herstellen können. Man legt nun auf die Gelatine einen zweiten, etwa 1 ccm grossen Gallertbrocken von unregelmässiger Gestalt auf, sodass er nur durch sein eigenes Gewicht sich aufdrückt. Die Electrode soll ihn eher heben als pressen. Die Gelatinemassen werden sich im allgemeinen zunächst einmal in grösseren Flächen berühren; dies wird schon deshalb zugelassen, dass sicher keine Entladungsfunken zwischen ihnen entstehen; man wird es aber, wenigstens nach einigen Wiederholungen treffen, dass sie ausserdem auch in wenigen, recht schmalen Stellen zusammenstossen. Nachdem die Entladungen eine Zeit lang hindurchgegangen waren, habe ich deutliche Silberabscheidung, meist an mehreren Stellen, gefunden; in einem Versuch hatte sich auf der unteren Gelatinescheibe ein 1,5 mm langer dendritischer Silberkrystall ausgeschieden. Unter dem Mikroskop waren keine festen Partikelchen in der Nähe zu sehen. Funkenentladung zwischen der Gelatine war während des Versuches im verfinsterten Raume nicht zu bemerken gewesen und ist nach den angegebenen Vorsichtsmaassregeln auch wohl mit Sicherheit ausgeschlossen.

Ich nehme demnach an, dass auch in einer freien Flüssigkeitsmasse die Stenolyse auftritt.

14. Die Versuche mit der Leydener Flasche lehren gleichzeitig, dass auch kurz dauernde Stromstösse wirksam sind; ferner sollte geprüft werden, ob Substanzen, für welche ich keine Zersetzung bei den geringen Potentialdifferenzen der galvanischen Kette erhalten hatte, nicht so hochgespannten Strömen gegenüber sich stenolysirbar erweisen würden; endlich ob man für stenolytische Leiter nicht die Weite des Flüssigkeitscanales vergrössern kann, wenn man die Potentiale entsprechend erhöht. Alle diese Versuche haben aber keine Erweiterung der Thatsachen nach der positiven Seite hin ergeben; z. B. habe ich mit verdünnter Kupfervitriollösung und einem Glimmerspalt, in welchem Silberlösung bald deutlich zersetzt wurde, trotz starker Abscheidung von Kupfer an der Electrode keine stenolytische Wirkung beobachtet.



Desgleichen, um auf die zweite Frage zu kommen, konnte ich mit 0,5procentiger Silbernitratlösung in einem Glimmerloche von 0,14 mm weder bei 0,1, noch bei 0,3 mm Schlagweite (d. h. resp. 700 und 2100 Volt) Metallabscheidung erzielen.

Waren in denselben Entladungskreis als stenolytische Oeffnungen 1) ein Glimmerloch der angegebenen Weite; 2) ein Glasröhrchen von resp. 0,32 und 0,210 mm Durchmesser geschaltet, alles mit 0,5procentiger  $\text{AgNO}_3$ -Lösung gefüllt, so konnte in keinem Falle Stenolyse constatirt werden, selbst nachdem die Schlagweite bis auf 2 mm gesteigert war. Bei diesem hohen Potentiale schossen aus dem Glimmerloche mit jeder Entladung Gasblasen heraus. In einem nur 0,16 mm weiten Rohre fanden sich zwar nach dem Versuche an einzelnen Stellen schwache Metallringe; da sich aber im Rohre dann auch immer Gasbläschen gebildet hatten, so kann daraus nicht gefolgert werden, dass durch Vergrößerung des Potentials auch in weiteren Oeffnungen Stenolyse zu erreichen sei. Es bestätigen sich vielmehr lediglich die früheren Thatfachen und die Gesamtheit derselben führt zu dem Schluss, dass 1) eine gewisse Stromdichte erreicht sein muss; 2) der Querschnitt des Flüssigkeitscanales eine gewisse absolute Grösse nicht überschreiten darf; 3) dass die Wände lediglich das Mittel sind, in bequemer Weise den engen Canal herzustellen.

15. Nachdem wir diese Resultate erhalten haben, werden Versuche, wie der folgende, beweiskräftig und durch ihre Bequemlichkeit angenehm. Man tränke eine Thonzelle mit einer stenolysirbaren Flüssigkeit; ein Stück einer ebenso durchfeuchteten Thonzelle wird mit einer scharfen Kante auf die erste gestellt. Man bringe nun an die Berührungsstelle noch so viel Flüssigkeit, dass daselbst ein Tropfen hängen bleibt und leite einen Strom von entsprechender electromotorischer Kraft hindurch. Man wird keine Wirkung beobachten. Allmählich wird der Tropfen von den Zellen aufgesaugt, und sobald er ganz oder fast ganz verschwunden ist, d. h. die Flüssigkeiten nur noch in einer ganz schmalen Linie zusammenhängen, entsteht ein (bei Silber tief-schwarzer) Metallstrich auf der Zelle.



16. Wenn nun auch die Contactladungen der Wände ohne Wirkung sind, so bleiben doch noch die Ladungen derselben mit freier Electricität zu berücksichtigen. Nimmt man an, freie Electricität in Electrolyten sei gleichbedeutend mit freien Ionen, so muss man der electrischen Oberflächenschicht eine Dicke zugestehen, welche mit den Maassen des Spaltes, wenigstens in manchen Fällen, einigermaassen vergleichbar wird, und wenn es sich um Wirkungen auf moleculare Abstände handelt, so könnten diese Schichten doch einen aus der Theorie nicht ohne weiteres ersichtlichen Einfluss haben. Dagegen spricht aber der Umstand, dass sich an den Erscheinungen nichts ändert, wenn man die Oberfläche (durch geeignet vorgeschaltete Widerstände) einmal mit freier positiver, das andere mal mit negativer Electricität geladen hat. Auch eine Ladung des ganzen Systems sollte keinen Einfluss haben. Als selbstverständlich ist dies zu betrachten, sobald man zugiebt, dass die electrostatischen Kräfte auf das Innere des Leiters sich aufheben. Da aber die Wirkungen doch immer von der Oberfläche anfangen, so schien mir ein Versuch nicht ganz ohne Werth. Mit steigendem Potentialgefälle, d. h. auch steigender freier Ladung, nehmen die stenolytischen Wirkungen zu: eine erhöhte Ladung könnte also, wäre sie in Betracht zu ziehen, diese nur begünstigen. Ob dies der Fall ist, lässt die Beobachtung entscheiden. Es fand sich, als neun kleine Grove'sche Elemente ihren Strom durch eine stenolytische Zelle schickten, mit der relativen Intensität 67, welche allmählich auf 70 anwuchs, keine Stenolyse; auch nicht als das ganze vom Boden isolirte System mit einer Electrisirmaschine oder einem Inductionsapparat bis zu 10 cm Schlagweite geladen wurde; als aber die Stromstärke im nicht geladenen System auf 72 erhöht wurde, trat Stenolyse ein. Es ist also offenbar nur derjenige Differentialquotient des Potentials, welcher für die Strömung entscheidend ist, in Betracht zu ziehen.

17. Ich komme nun zu den, wie mir scheint, sonderbarsten Erscheinungen. Es liegt nahe, auffälliger Wirkungen durch Anwendung von Membranen herbeizuführen; der Versuch zeigt aber, dass sie in denselben ausbleiben. Weder

in Filtrirpapier, noch in Pergamentpapier, auch nicht in Thonzellen, in einfach oder mehrfach zusammengelegter Leinwand habe ich, wenn alles gut durchfeuchtet war, Stenolyse beobachtet. Tritt sie ausnahmsweise einmal auf, so darf man annehmen, dass mehrere nicht durchtränkte Theilchen (grössere Holzfasern, Luftbläschen oder Luftcanälchen und dergl.) sich dicht gegenüber stehen. Es ist kaum anzunehmen, dass in allen diesen Stoffen die Dimensionen der Oeffnungen nicht passend seien; z. B. gehen durch Filtrirpapier bekanntlich sehr feine Niederschläge noch hindurch; andererseits findet man Stenolyse in dünnen Löchern, welche man in paraffinirtes oder geöltes Papier gestossen hat. Auch dass die Wanddicke etwa zu gering sei (es wäre ja möglich, dass eine gewisse Dicke überschritten sein muss) wird durch diese Thatsache ausgeschlossen. Endlich kann das Material, nach dem, was wir gesehen haben, auch nicht bestimmend sein. — Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass viele dicht neben einander gelegene Oeffnungen sich gegenseitig beeinflussen. Das poröse Material, namentlich wenn aus Pflanzenfasern zusammengefilzt, ist nun schlecht definirt. In geöltem oder paraffinirtem Papier feine Oeffnungen so dicht nebeneinander anzubringen, dass je in einer einzelnen Stenolyse einträte, sie aber ausbliebe, wenn sie alle gleichzeitig dem Stromdurchgang frei gegeben sind, gelang nicht. Dagegen lieferten Versuche mit Hydrophan ein sicheres Ergebniss.

Dieser Körper, bekanntlich aus Kieselsäure bestehend, nimmt nach den Bestimmungen von Reusch<sup>1)</sup> 16 Proc. seines Gewichtes an Wasser auf; ein mit Flüssigkeit durchtränktes Stück desselben würde rund 25 Volumenprocent Flüssigkeit, 75 Proc. feste Masse enthalten. Um von der Grösse der Oeffnungen im Hydrophan ein ungefähres Bild zu bekommen, habe ich durch eine Platte von 1,95 mm Dicke, welche auf eine Glasröhre von 10,7 mm Durchmesser aufgekittet war, Wasser unter gemessenem Druck hindurchgepresst. Derselbe betrug im Mittel 49,8 cm Quecksilber; bei einer Temperatur von 16° C. gingen in 24 Stunden hindurch 0,08696 g Wasser. Rechnet man nun nach der Pois-

1) Reusch, Pogg. Ann. 124. p. 436. 1865.

seuille-Hagen'schen Formel unter der Annahme, die Platte sei von kreisförmigen Canälen durchsetzt, welche alle in der Richtung des Druckgefälles lägen, so ergibt sich für den dadurch erhaltenen mittleren Werth der Oeffnungen ein Durchmesser von  $7 \cdot 10^{-6}$  mm, d. h. ca.  $\frac{1}{80}$  Wellenlänge. Die Zahl ist, abgesehen von den willkürlichen Annahmen der Rechnung, nicht sehr zuverlässig, weil die Platte an einer Kante etwas abgeschrägt und zweitens die freie Oeffnung auf beiden Seiten der Platte nicht gleich gross war. Immerhin gibt sie eine Vorstellung. Es ist anzunehmen, dass einzelne Oeffnungen unterhalb der berechneten Grösse, andere aber darüber maassen. Eine directere Controle für die grösste Oeffnung, etwa mit Quecksilber, das man gegen seinen Capillardruck hindurchzupressen versucht hätte, hatte nicht wohl Aussicht auf Erfolg; es würde ein mittlerer Druck von 175 Atmosphären verlangt, und es ist kaum zu hoffen, dass die Platte einen solchen aushält.

Es gelang nun, weder in der eben erwähnten, noch in anderen Hydrophanplatten, selbst mit den grössten mir zur Verfügung stehenden electromotorischen Kräften Stenolyse herbeizuführen. Dass der Strom die nöthige Stärke besass, lehrte aber der Versuch selber. Die Hydrophanplatte war nämlich auf das abgeschliffene Ende eines Glasröhrchens mit Siegellack aufgekittet. In der auf die Platte geflossenen Schicht desselben waren fast regelmässig kleine Oeffnungen (von geplatzten Bläschen); während in diesen bald Metall erschien, blieb der Hydrophan frei. Da ich in Quarzrisen Stenolyse erhielt, so kann das Material als solches nicht wohl hindernd sein. Man könnte aber noch denken, die Oeffnungen seien zu klein. Dass die Hohlräume des Hydrophans nicht zu eng sind, um chemische Processe überhaupt darin zu Stande kommen zu lassen, geht jedoch einmal aus der Reinigungsart der Hydrophanplatten hervor<sup>1)</sup>, ferner daraus, dass Silbersalze in Hydrophan durch das Licht geschwärzt werden; auch kann man Silber von einer Electrode aus in denselben electrolytisch hineinwachsen lassen. Freilich, ob Stenolyse in Räumen von  $\frac{1}{80}$  Wellenlänge Dicke

1) Reusch, l. c. p. 432.

eintritt, kann ich nicht sagen, wenn ich auch im schwarzen Fleck der Newton'schen Ringe solche mit Bestimmtheit beobachtete bei Dicken, welche zu etwa  $\frac{1}{40}$  Wellenlänge geschätzt wurden.

Entscheidend ist aber Folgendes: Als in eine 1 mm dicke, sehr gleichmässige und helle Platte (nach dem Aufkitten) Risse gemacht waren, welche die Platte der ganzen Dicke nach durchsetzten, war auch in den Sprüngen keine Stenolyse nachweisbar, selbst als ein Strom von 80 Volt benutzt wurde (Intensität = 0,028 Amp., in anderen Versuchen und dünneren Platten selbst 0,045 und 0,08 Amp.), während in den feinen Oeffnungen der darauf befindlichen Siegellackschicht Metall auftrat. Es verhalten sich demnach die Flüssigkeitsschichten in einem Hydrophanriss ebenso, als wenn sie von freier Flüssigkeit umgeben wären.

Auch Spalten in Pergamentpapier und Risse in Thonzellen (einem übrigens nicht sehr empfehlenswerthen Material) bestätigen dieses Resultat. Wo aber Hydrophan an eine undurchlässige Platte angrenzt, kann noch Stenolyse entstehen, ein Beweis, dass er nur die Wirkung schwächt, aber nicht vollständig hindert.

18. Durch diese Beobachtungen wird der Uebergang hergestellt vom Verhalten einer stenolysirbaren Flüssigkeit in enger Oeffnung zu dem in einem weiten Canale. Denkt man sich in eine freie Flüssigkeitsmasse, welche eine grosse Oeffnung erfüllt, isolirende Substanz eingelagert, derart, dass kleine, relativ weit voneinander entfernte Flüssigkeitscanäle entstehen, so findet in denselben Stenolyse statt. Vertheilt man aber die isolirenden Schichten zu immer dünneren Wänden, ohne an der Grösse der Oeffnungen selbst etwas zu ändern, so gelangt man zu einer Vertheilung, wo das ganze System sich wie eine nicht stenolysirbare Substanz verhält.

Ohne die Anschauungen schon jetzt in eine zu bestimmte und daher vielleicht den Erscheinungen nicht adäquate Form zu zwängen, darf man daher das Folgende sagen: Die einzelnen Theilchen einer stenolysirbaren Flüssigkeit üben auf eine, wenn auch kleine, so doch messbare Entfernung eine Wirkung aus, welche der stenolysirenden Kraft des Stromes

entgegen steht. Man denke sich den Querschnitt eines Flüssigkeitscanales zerlegt in Elemente  $ds$  und  $ds'$ , im Abstand  $r$  voneinander, welche mit Flüssigkeit erfüllt sind, und dazwischen Elemente  $d\sigma$  mit isolirender Substanz bedeckt; es sei  $A$  die stenolysirende Kraft des Stromes, bezogen auf die Einheit des Querschnitts,  $f(r)$  eine von der Entfernung abhängende Gegenkraft, so hängt der Erfolg (ob Stenolyse eintritt oder nicht) ab davon, dass

$$Ads - ds \int f(r) ds' > \text{als eine gewisse Grösse ist.}$$

Man kann das „entgegenwirkende Kraftintegral“ klein gegen  $A$  machen: 1) indem man den Gesamtquerschnitt der  $ds'$  klein macht (gewöhnlicher Fall) oder 2) indem man durch häufig eingeschaltete grössere Stücke  $d\sigma$  bewirkt, dass für die meisten  $ds'$  die Function  $f(r)$  klein wird.

Ungemischte Electrolyte (wie geschmolzene Salze) sind wahrscheinlich nicht stenolysirbar, weil das entgegenwirkende Kraftintegral zu gross ist; Verdünnung derselben kann man auffassen wie das Einschieben isolirender Schichten; mit noch mehr wachsender Verdünnung nähert man sich wieder dem Fall eines ungemischten und daher nicht stenolysirbaren Körpers.

Dass die Zersetzung immer am Rande beginnt, ist damit auch unmittelbar gegeben; für ihn hat das Integral den kleinsten von allen in dem Querschnitt möglichen Werthen; dass sie mit Vorliebe an den Enden des Canales beginnt, hätte man als eine Zunahme von  $A$  für diese Stellen zu deuten.

19. Wenn Flüssigkeiten sich nicht als stenolysirbar erweisen, so wird man dies formal so auffassen können, als sei die Kraft  $A$  zwar vorhanden, derselben setze sich aber entgegen 1) ein Widerstand seitens des einzelnen Flüssigkeitsfadens (gleichsam intramolecularer) und 2) das entgegenwirkende Kraftintegral der benachbarten Fäden. Hat das letztere einen beträchtlichen Werth und behält ihn wenigstens qualitativ bei, auch wenn das in  $ds$  gelegene Element stenolysirbar ist, so kann ein Zusatz eines nicht stenolysirbaren Electrolyten zu einem stenolysirbaren die zersetzende

Wirkung des Stromes abschwächen. Beobachtungen an gemischten Lösungen werden darüber entscheiden lassen. Hat man nämlich eine Lösung eines einzigen stenolysirbaren Electrolyten 1 und werde derselbe zerlegt bei der Grenzdicke  $J_1$  oder dem Potentialgefälle im Spalt  $V_1$ , mischt man hinzu einen nicht stenolysirbaren Electrolyten 2 und denkt sich, wie es bei verdünnten, aber doch nicht zu salzarmen Lösungen angenommen werden darf, den Strom unter 1 und 2 vertheilt nach dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten, welche resp.  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  seien; sei  $J_2$  die Stromstärke für den Leiter 2, wenn er allein da ist,  $J_{12}$  für den gemischten Electrolyten, so ist, abgesehen von einer Constanten, welche von den Dimensionen des durchströmten Electrolyten abhängt:

$$\begin{aligned} J_1 &= \lambda_1 V_1; & J_2 &= \lambda_2 V_1 \\ J_{12} &= (\lambda_1 + \lambda_2) V_1 = J_1 + J_2. \end{aligned}$$

Es entfällt daher auf den Electrolyten 1 auch nach der Mischung bei ungeändertem Potentialgefälle wieder der gleiche Partialstrom. Er sollte daher auch in der Mischung noch stenolysirt werden. Dies wird aber nicht mehr der Fall sein, wenn der zugefügte Leiter 2 auch eine hemmende Wirkung auf den Electrolyten 1 ausübt.

Beachtet man, dass bei gleichen Dimensionen des Electrolyten (und zu vernachlässigender Polarisations) die obigen Gleichungen auch bestehen bleiben, wenn man unter  $V_1$  die Potentialdifferenz der Electroden versteht, so übersieht man, dass eine Prüfung der Relation im Princip einfach ist. Da es aber sehr schwer ist, grössere Beobachtungsreihen zu erlangen, deren Zahlen untereinander vergleichbar sind, so beschränke ich mich auf die Bemerkung, dass nach meinen seitherigen Versuchen ( $\text{AgNO}_3$  mit Zusätzen von resp.  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{KNO}_3$ ) in erster Annäherung die Stenolyse wieder eintritt für den gleichen Partialstrom; wenn aber von dieser einfachen Regel Abweichungen vorhanden sind, wie es der Fall zu sein scheint, so gehen sie dahin, dass der zugesetzte, nicht stenolysirbare Leiter einen hemmenden Einfluss ausübt.

20. Die Erscheinungen lassen sich, auch wenn man lediglich auf dem bisher gewonnenen thatsächlichen Standpunkte stehen bleibt, zur Entscheidung mancher Fragen ver-

wenden; z. B. die Salze der Alkalien scheinen, wenigstens unter den günstigsten Bedingungen, die ich bislang herstellen konnte, nicht stenolysirbar zu sein. Jedoch ist eine Entscheidung auf directem Wege schwierig. Sicherer ist der Schluss aus den folgenden Beobachtungen. Cyansilbercyanalkalium besteht nach den Hittorf'schen Versuchen aus den Ionen Kalium einerseits, Cyansilbercyan andererseits. Alle Silbersalze, in denen Silber Kation ist, scheinen stenolysirbar; geprüft habe ich das Nitrat, Acetat und Sulfat; überhaupt dürfte nach allen seitherigen Erfahrungen nur das Kation entscheidend sein. Wäre Cyansilbercyanalkalium stenolysirbar, so könnte man daraus folgern, dass in ihm Silber Kation wäre. Da es aber nicht gelingt, dieses im Spalt zu zerlegen, so darf man daraus schliessen, dass Silber in ihm nicht Kation ist, und indirect des weiteren, dass die Kaliumsalze keine Stenolyte sind. — Eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak ist stenolysirbar und bei gleichem Procentgehalt an Metall ungefähr ebenso leicht, wie eine andere Silberlösung. Ich schliesse daraus, dass in ihm Silber Kation ist. — Platinchlorid ist stenolysirbar. Aber auch Natriumplatinchlorid, wenn es sicher keine freie Säure, ja selbst wenn es einen geringen Ueberschuss an Chlornatrium enthielt, zeigte die gleiche Eigenschaft. Ich folgere daraus (obschon diesmal gegen Hittorf), dass in ihm nicht Natrium Kation, wenigstens nicht alleiniges Kation ist, sondern gleichzeitig Platin electropositiven Bestandtheil desselben darstellt. Das ganze chemische Verhalten von Cyansilbercyanalkalium einerseits, Natriumplatinchlorid andererseits stimmt mit diesen Annahmen überein.

21. Ich habe im Vorstehenden die Thatsachen, soweit sie sicher festgestellt sind und zu einer Erklärung hinleiten können, im wesentlichen gegeben. Für die Auffassung des Vorganges entsteht nun zunächst die Frage: was heisst Metallabscheidung im Spalte? Man könnte denken, es bedeute, dass mehr Electricität einer Stelle zufliesst, als abfließt, man also eine, wenn auch vielleicht nur vorübergehende Stauung derselben anzunehmen habe. Eine solche könnte durch irgendwie rückläufige Electricitätsbewegung hervorgebracht werden



etwa wie durch Wirbelbewegungen oder Wellen in fließenden Gewässern eine locale Anhäufung von Materie und erhöhter hydrostatischer Druck geschaffen werden. Die Durchführung einer solchen Auffassung führt aber zur Annahme ganz willkürlicher Unsymmetrien, zu denen kein Anhalt durch die thatsächlichen Bedingungen der Erscheinung gegeben ist.

Im unmittelbaren Anschluss an diese Erwägungen entsteht aber auch die Frage: wie gross ist eigentlich die beim Durchgange einer gegebenen Electricitätsmenge überhaupt frei gemachte Substanzmenge, speciell 1) wird neben dem augenscheinlich abgeschiedenen Kation auch primär das äquivalente Quantum Anion im Spalte frei? und 2) wird das nach dem Faraday'schen Gesetz verlangte Quantum Kation lediglich an der Kathode abgeschieden oder ist das im Spalt plus dem an der Electrode abgeschiedenen Metall das electrochemische Aequivalent?

Eine einwurfsfreie directe Beantwortung der ersten Frage ist fast ausgeschlossen, so lange man nur Stenolyte kennt, deren Kation das Wasser nicht zersetzt; vielleicht ist eine directe Prüfung bei den Cobaltsalzen möglich; doch erscheint mir die Entscheidung a priori einfacher und ebenso sicher. Sie ergibt sich mit der zweiten Fragestellung. Es scheint mir so in der Natur der Sache zu liegen, dass wo eine gewisse Electricitätsmenge eine Flüssigkeit verlässt, sie auch immer dort die gleichen Substanzmengen ausscheidet, ganz gleichgültig, was die Electricitätsmenge auf ihrem sonstigen Wege, ich möchte sagen, erfahren haben mag, dass wir an diesem Satze auch hier festhalten müssen. Es ist einfach eine Forderung des Causalitätsprincips oder der Eindeutigkeit der Naturerscheinungen, d. h. der Möglichkeit einer Erklärung derselben. Ich schliesse daher zunächst, dass an der Kathode die gleiche Electricitätsmenge, welche durch die Uebergangsstelle geht, auch die gleiche Metallmenge ausscheidet. Folglich ist das stenolytisch abgeschiedene Metall ein Quantum, welches zu diesem nach dem Faraday'schen Gesetz zu berechnenden noch hinzukommt. Die gleiche Schlussfolgerung gilt natürlich auch für das Anion, und daraus folgt: es trennen sich primär im Spalt Anion und Kation.



22. Damit werden auch die Thatsachen einfacher verständlich. Bei dem superoxydbildenden Silber könnte eine Abscheidung des Anions, die sich ja thatsächlich aus den Lichterscheinungen ergibt, durch secundäre electrolytische Processe erklärt werden. Bei Eisen würden schon neue Annahmen, für die bisher keine zwingenden thatsächlichen Gründe vorliegen, erforderlich sein. Dies fällt bei der so deducirten directen Spaltung weg. Die Ionen, welche auseinander gerissen sind, vermögen sich auch nicht mehr an ihrem Entstehungsorte zu vereinigen, so lange sie der electromotorischen Kraft des Stromes unterworfen sind. Dies schliesst natürlich nicht aus, dass sie an weiteren Stellen des Spaltes (eventuell in dem durch mechanische Kräfte erweiterten) wieder in der gewöhnlichen Weise aufeinander wirken. Auch dass aus einer Mischung zweier stenolysirbarer Substanzen, z. B. Eisenchlorür und Platinchlorid, im Spalte beide Metalle nebeneinander entstehen, während in freier Lösung nur Platin ausfallen würde (weil es durch gleichzeitig ausgeschiedenes Eisen sofort aus seiner Verbindung verdrängt wird), ist in Uebereinstimmung mit dieser Vorstellung. Endlich hat man auch Grund zu bezweifeln, ob selbst bei Silber das rasche Wachsen der stenolytischen Producte auf secundäre Wirkungen zu schieben sei, wenn man findet, dass am Spalt abgeschiedenes Metall aufhört zu wachsen (und gleichzeitig die Gasentwicklung), sobald man den Strom, ohne ihn zu öffnen, durch eingefügten Widerstand auf kleinere Intensität herabsetzt. Gesetzmässigkeiten zu finden, wird man freilich erst dann hoffen können, wenn es gelingt, die Metallabscheidung ganz zu vermeiden.

23. Der Vorgang selbst erscheint nach alledem genügend durchsichtig: ein directes Zerreißen des Molecüles in seine beiden Ionen, welches u. a. an die Bedingung gebunden ist, dass die treibende electricische Kraft eine bestimmte Höhe überschreitet. Es sieht also, was diesen Punkt betrifft, gerade so aus, als habe man denjenigen Process vor sich, den man früher immer als eine Consequenz aus der Vorstellung fest verknüpfter Molecüle betrachtete; der Umstand, dass die Erfahrung diese Folgerung nicht bestätigte, veranlasste bekannt-

lich Clausius zu der Annahme, die Ionen seien für sich beweglich und auch im nicht durchströmten Leiter, wenigstens theilweise, in einem stetigen Austausch begriffen. Es bleiben aber noch zwei Fragen zu erledigen: 1) welche Bedeutung hat die absolute Grösse der Oeffnung? Von allen Vorstellungen, welche ich mir bilden konnte, scheint mir die folgende am deckendsten zu sein. Es seien die Molecüle wenigstens theilweise nicht dissociirt; das wird wenigstens von den gerade sich begegnenden Theilmolecülen gelten; verhalten sie sich dann wie starre oder halbstarre Körper, so müssen sie andererseits auch durch ihre Ionenladungen Gebilde darstellen, welche wie Molecularmagnete aufeinander reagiren. Die Wirkung des Stromes wird daher in einem Richten derselben bestehen; dieser Richtkraft wirken aber entgegen die von den Molecülen auf sich selber gegenseitig ausgeübten Drehungsmomente — was man beim Magnetismus als die Quermagnetisirung bezeichnet. Die Thatsache der Stenolyse würde ich nun, indem ich mir des hypothetischen Charakters dieser Auffassung sehr wohl bewusst bin, dahin deuten: Stenolyse tritt nur ein, sobald die Molecüle ganz oder wenigstens bis zu einer gewissen Annäherung den Stromlinien parallel gerichtet sind. Da die desorientirende Wirkung selber zunimmt in dem Maasse, wie die Molecüle mehr und mehr gerichtet sind, so kann man sich wohl auch quantitative Ausdrücke bilden, welche die Eigenschaft besitzen, dass sie, sobald der Querschnitt eine gewisse Grösse überschreitet, immer grösser bleiben als die orientirende Kraft des Stromes. Diese Vorstellung erklärt, warum die Stenolyse am Rand beginnt und schliesst sich eng an die Beobachtungen mit dem Hydrophan an. Dass die Zersetzung immer nur an einzelnen Stellen beginnt, würde ähnlich sein wie bei dem Zerreißen eines Drahtes. Als Consequenz würde aus ihr fliessen, dass Verlängerung des Canales caet. par. die Erscheinungen begünstigen müsste, umgekehrt sollte sehr starke Verkürzung desselben hemmend wirken; denkt man sich bei endlicher Spaltbreite die Wanddicke schliesslich nur von molecularen Dimensionen, so sollte die Stenolyse ausbleiben. Dies ist auch a priori nicht unwahrscheinlich, da man auf diesem Wege offenbar auch einen Uebergang zu

der gewöhnlichen Electrolyse (ohne sichtbare Spaltung inmitten der Flüssigkeit) muss herstellen können.

24. Dies ist eine, wenn auch anfechtbare, so doch auf den Thatsachen aufgebaute Anschauung. Es bleibt aber noch die zweite Frage zu beantworten: Warum scheiden sich die durch Zerreissung des Moleciles frei gewordenen Ionen sichtbar aus? warum findet nicht etwa nur eine plötzliche Vermehrung der Leitungsfähigkeit statt? — „Sichtbar ausscheiden“ heisst soviel als „unelectrisch ausscheiden“. Mir scheint, und ich befinde mich damit in Uebereinstimmung mit den Anschauungen anderer Autoren, dass man den Ionen, solange sie ihre Ionenladung haben, die Eigenschaft zuerkennen muss, dass sie in diesem Zustande nicht mit ihren sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften auftreten, also thatsächlich Kalium ohne Reaction auf das Wasser, Silber unsichtbar ist etc. Erst sobald sie ihre Ladung abgeben, nehmen sie die uns sonst an ihnen bekannten Merkmale an. Lippmann<sup>1)</sup> hat meines Wissens dies zuerst scharf hervor gehoben, nachdem er schon vorher die durch die Strömung der Influenzelectricität entstehende Electrolyse mit seinem Capillarelectrometer nachgewiesen hatte.<sup>2)</sup> Ostwald und Nernst<sup>3)</sup> haben es in die Sprache der Dissociationshypothese übersetzt. Ich erlaube mir nochmals ein dem Lippmann'schen Beispiel ganz ähnliches zu gebrauchen, weil ich auf eine etwas andere Formulirung des Resultates hinziele. Eine isolirende Hohlkugel sei mit Silberlösung gefüllt; man führe durch einen Draht der Lösung etwa positive Electricität zu. Durch den Draht findet Strömung der Electricität statt, und es muss sich daher an ihm eine der durchgegangenen Electricitätsmenge proportionale Quantität Anion im gewöhnlichen Zustande abgeschieden haben; folglich muss auch die äquivalente Menge Silber sich im Electrolyten vorfinden. Diese ist da angesammelt, wo die Strömungslinien die isolirende Hülle treffen und je proportional der im Strom-

1) Lippmann, Compt. rend. 81. p. 280. 1875; Pogg. Ann. Ergbd. 7. p. 330. 1876.

2) Lippmann, Pogg. Ann. 149. p. 552. 1873.

3) Ostwald u. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 3. p. 120. 1889.

faden bewegten Electricitätsmenge. Dieses Silber ist nicht im gewöhnlichen Zustande; es kann aber, solange der electricische Ladungszustand dauert, d. h. theoretisch unbegrenzt lange in diesem Ionenzustande bleiben. Entladet man aber die äussere Kugelfläche oder gibt man der dort angesammelten Electricität Gelegenheit, durch die Kugelfläche hindurchzuströmen, so geht das Silber in den gewöhnlichen Zustand über. Mit anderen Worten: es befindet sich das Ion in seinem „Ionenzustand“, sobald die Electricität nur hingeströmt ist zu dem Bildungsorte des Ions; sobald aber die Electricität hindurchströmt, geht es in den gewöhnlichen (metallischen etc.) Zustand über. Von was es aber abhängt, ob ein blosses Hinströmen oder Durchströmen stattfindet, ist eine andere, damit nicht beantwortete Frage. In der That ist dies rein erfahrungsmässig nicht zu entscheiden. Verfolgt man aber consequent, und ohne sich an die entstehenden Schwierigkeiten zunächst zu stossen, dieses grob mechanische Schema, so gelangt man etwa zu der folgenden Vorstellung der Electrolyse:

Die wegen der Polarisationserscheinungen schon gebildete Auffassung, dass (polarisirbare) Electroden wie Condensatoren von sehr grosser Capacität wirken, dehnen wir in der Weise aus, dass ein Electrolyt gedacht wird wie unendlich viele hintereinander geschaltete Condensatoren. Wir wollen uns etwa sehr viele grosse Metallblätter denken, deren Dicken vergleichbar sind mit ihren Abständen. Wir nähern nun der ersten Metallplatte eine gleich grosse, etwa positiv geladene. Dann erscheint auf der Aussenfläche der letzten eine gleiche Quantität positiver Electricität und wir können sie, etwa auf einen grossen Körper *A* vom Potential Null ableiten. Die letzte Platte bleibt jetzt negativ geladen; wir legen sie mit der ersten zusammen, lassen also eine Platte aus dem System verschwinden, indem wir gleichzeitig die erste wieder unelectrisch erhalten. Wir erhöhen jetzt das Potential der auf *A* abgeleiteten Electricität, indem wir etwa den Körper sich verkleinern lassen, so können wir nun die erste Platte damit wieder laden, den Vorgang wiederholen und so scheinbar einen Strom von Electricität erzeugen. Der Körper *A* repräsentirt im Bilde die galvanische Kette. Na-

türlich können wir die geradlinige Hintereinanderordnung der Platten auch in eine scheinbar geschlossene Curve abändern. Nehmen wir nun an, statt der Metallplatten hätten wir Platten aus  $\text{AgNO}_3$ -Lösung; nur die erste Platte und der Körper *A* beständen aus Metall. Dann führt das Hinströmen zu *A* Metallausscheidung an der Uebergangsstelle herbei; dagegen sind alle Influenzwirkungen in den Flüssigkeitsplatten nur Strömungen von Electricität zur isolirenden Fläche, keine Durchströmungen und daher von keiner sichtbaren Zersetzung begleitet. Angenommen aber, das Zwischenmittel zwischen zwei Flüssigkeitsplatten werde infolge zu hoher Ladung durchbrochen, so hat man hier an den zwei sich gegenüberstehenden Flächen eine Durchströmung, und wir müssen consequenter Weise schliessen, dass die an ihnen seither unsichtbaren Ionen als „freie“ chemische Stoffe mit ihren gewöhnlichen Eigenschaften, wenn auch dicht nebeneinander, auftreten, während die an den abgekehrten Flächen der beiden Flüssigkeitsplatten angesammelten Ionen keine Aenderung ihres Ionenzustandes erfahren.

Geht man zu molecularen Dimensionen über, so braucht man offenbar gar nicht von Scheidung der Electricität durch Influenz in den  $\text{AgNO}_3$ -Schichten zu reden; eine blosser Drehung der electrisch polarisirten Molecüle ist ausreichend.

Diese Hypothese gestattet die Erscheinungen der Electrolyse ohne die Annahme dissociirter Molecüle zu erklären; eine primäre Aenderung des Widerstandes infolge von Stenolyse, d. h. eine Zunahme der im Strom transportirten Electricitätsmenge bei ungeändertem Potential folgt nicht aus ihr; eine Arbeitsleistung des Stromes bei der Stenolyse bleibt selbstverständlich bestehen. Wie weit die Hypothese wahrscheinlich sei, wie sie sich mit der gleichzeitigen Annahme dissociirter Molecüle verträgt, sind Fragen, die ich zunächst unberührt lasse. Es kam mir nur darauf an, möglichst von sinnlich wahrnehmbaren Vorgängen oder sicher daraus abzuleitenden Schlüssen aus einen Uebergang zu den stenolytischen Erscheinungen zu finden.

Die Entladung der Electricität durch Gase und vielleicht auch die disruptive Entladung durch flüssige Isolatoren lässt sich mit den Vorgängen der Stenolyse in eine Parallele

stellen, welche vielleicht mehr als eine äusserliche Analogie ist. Die Funkenentladung tritt auch erst mit einem ganz bestimmten Potentialgefälle ein; ihr geht voraus dielectrische Polarisation, welche man auch als eine Richtung der Molecüle auffassen kann. Der Durchgang der Electricität, würde ich folgern, findet auch hier statt, sobald die Drehung der Molecüle eine gewisse Grenze überschritten hat und er erfolgt, indem die Theilmolecüle ihre natürlichen Ladungen verlieren. Dass Funkenentladungen dann mit chemischen Processen, wie lange bekannt, verknüpft sind, erscheint ebenso natürlich, wie die weitere Thatsache verständlich, dass diese Processe — im Gegensatze zu den electrolytischen — keine gerichteten sind.

Tübingen, Physik. Inst., Juli 1891.

gro  
wor  
der  
best  
rau  
sulf  
von  
lös  
Kup  
Kup  
wac  
lich  
sch  
solc  
in C  
fass  
ren  
Dia  
zwei  
Str  
ken  
der  
Mis  
von  
Kup  
Flü  
sich

## V. *Ueber electrocapillare Reactionen;* *von Ferdinand Braun.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 5.)

1. Unter diesem Namen ist von E. Becquerel eine grosse Zahl sehr auffallender Erscheinungen beschrieben worden.<sup>1)</sup> Der am häufigsten angeführte Versuch ist folgender: In ein Glasrohr wird ein feiner Riss gemacht (die beste Breite gibt Becquerel zu 0,06 mm an), der Innenraum mit einer ziemlich gesättigten Lösung von Natriumsulfid gefüllt und das Röhrchen in eine concentrirte Lösung von Kupfernitrat gestellt. Es entsteht dann in der Kupferlösung am Rande des Risses nach einiger Zeit metallisches Kupfer, welches sich später mit einer rothbraunen Haut von Kupferoxydul bedeckt, allmählich auch in den Riss hinein wachsen und schliesslich das Röhrchen sprengen kann. Aehnliche Erscheinungen treten bei vielen anderen Lösungen schwerer Metalle auf, wenn man sie mit Natriumsulfid durch solche Spalten oder poröse Körper (Sand, Gips, Papier etc.) in Communication setzt. G. Wiedemann sagt<sup>2)</sup> zusammenfassend: „Becquerel glaubt, dass dabei die in den capillaren Räumen angehäuften Flüssigkeit oder die Wände des Diaphragmas wie ein metallischer Leiter wirken, und so zwischen letzterem und den Flüssigkeiten auf beiden Seiten Ströme entstehen, welche die Reduction des Metalles bewirken. In vielen Fällen fällt aber auch durch den Contact der beiden Lösungen in dem capillaren Raum, welcher die Mischung derselben hindert, ein Niederschlag aus, so z. B. von Schwefelkupfer beim Contact von Schwefelnatrium und Kupferlösungen, welcher metallisch leitet und nun mit beiden Flüssigkeiten ein galvanisches Element bildet, in welchem sich auf der einen Seite des Niederschlags das Metall der

1) Vgl. namentlich E. Becquerel, Fortschr. d. Physik. 23. p. 130. 1867.

2) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. 2. p. 623. 1883.



einen Lösung reducirt. Leitet der Niederschlag gar nicht, so kann sich keine Reduction zeigen. Mischen sich die Lösungen bei grosser Weite der sie verbindenden Oeffnung, so ist der entstehende Niederschlag auf beiden Seiten von gleichartiger Lösung umgeben, der das Metall reducirende galvanische Strom tritt nicht auf“. Die Schwierigkeit, welche diese Erklärung lässt, hat Ostwald <sup>1)</sup> hervorgehoben. „Abgesehen davon“, bemerkt er, „dass das hydratische Kupfersulfid, welches sich unter diesen Umständen bildet, schwerlich ohne weiteren Beweis unter die metallischen Leiter gerechnet werden darf, so könnte ein galvanisches Element nur dann in dem angedeuteten Sinne wirken, wenn in demselben ein Strom zu Stande käme. Ein solcher ist aber nicht vorhanden, da kein Leiter vorhanden ist, welcher den Stromschluss bewerkstelligt. Denn überall, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, bildet sich das Schwefelkupfer aus, im übrigen sind aber die Flüssigkeiten voneinander durch das Glas isolirt. Verbindet man beide Flüssigkeiten durch einen beiderseits eingetauchten Kupferdraht, so scheidet sich im Gegentheil, wie Becquerel ausdrücklich beobachtet hat, keine Spur von Kupfer an den Sprüngen aus. Vielmehr bewirkt der jetzt entstehende Strom die Abscheidung von Kupfer an dem in der Kupferlösung befindlichen Drahtende, während das Kupfer im Schwefelnatrium entsprechend angegriffen wird. — — — Ein Verständniss ergibt sich dagegen leicht aus der Eigenschaft der Niederschlagsmembranen, denjenigen Ionen, durch deren Wechselwirkung sie entstehen, den Durchgang zu verwehren.“ Es folgt nun eine Erklärung auf Grund der Anschauungen des Verfassers über freie Ionen, der entsprechend „die Ausscheidung von metallischem Kupfer nur eintreten kann, wenn die Kupferlösung mit einer Lösung in Berührung steht, welche erstens mit derselben eine halbdurchlässige Membran bildet und zweitens reducirende Eigenschaften hat. In der That, fährt er fort, hat Becquerel sich überzeugt, dass bei Anwendung von Kalilösung, welche zwar die erste Eigenschaft, nicht aber die zweite besitzt, kein Kupfer entsteht. Ebenso überzeugte

1) Ostwald, *Zeitschr. f. physikal. Chem.* 6. p. 75. 1890.



ich mich, dass eine Lösung von schwefligsaurem Natron gleichfalls keine Kupferausscheidung bedingt, da sie keine Membran bildet. Löst man dagegen in dem Kali Traubenzucker auf, so sind reducirende und membranbildende Eigenschaften wieder vereinigt, und man erhält, wie Becquerel fand, metallisches Kupfer“.

2. Die Aehnlichkeit der Erscheinungen mit den stenolytischen Vorgängen, über welche ich im vorhergehenden Aufsatz berichtet habe, veranlasst mich, die Becquerel'schen Reactionen zu verfolgen in der Hoffnung, sie könnten Licht auf die dort interessirenden Fragen werfen.

Als ich mit einem Riss in einer Glasröhre den Becquerel'schen Versuch vielleicht nicht gerade unter den günstigsten Bedingungen, wiederholte, fand ich, freilich erst nach Verlauf vieler Tage, auf der in Kupferlösung befindlichen Seite der Glasröhre kleine, aber deutliche Schüppchen metallischen Kupfers. Gleichzeitig fiel die Bildung einer intensiv lasurfarbenen, in Wasser unlöslichen Verbindung an der vom Kupfernitrat benetzten Wand auf. — Der Gedanke, es könnte Kupfersulfid durch die Berührung mit dem Niträt direct chemisch eine Umwandlung unter Abscheidung von Metall erfahren, bestätigte sich nicht. Weder in der Kälte, noch bei Erwärmen war auch nach längerer Zeit eine Reduction zu Metall zu beobachten.

3. Da der Versuch in dieser ursprünglichen Form zu lange Zeit in Anspruch nahm, versuchte ich ihn abzukürzen, indem ich die Flüssigkeiten durch eine Thonzelle trennte. Ich fand dann aber gar keine Wirkung. Nach dem Zerschlagen der Zelle sah man in derselben (der Schwefelnatriumseite zugekehrt) eine dunkle, schwarzbraune Schicht, jedenfalls Kupfersulfid; an diese setzte sich, scharf von ihr getrennt, eine intensiv blau gefärbte — offenbar wieder die oben erwähnte Verbindung enthaltend.

4. Bei directer Mischung der Flüssigkeiten entsteht weder metallisches Kupfer, noch auch die lasurblaue Substanz.

Legt man auf eine Schwefelnatriumlösung Tropfen von Kupfernitratlösung, welche sich sofort mit einer dunkelgefärbten Niederschlagsmembran umgeben, so beobachtet man 1)

im Schwefelnatrium die auch von Ostwald erwähnte Gelbfärbung (Entstehung von Polysulfid), die aber gleich bei der Bildung der Membran auftritt, nicht wie Ostwald glaubt als Begleiterin der Kupferausscheidung; 2) dass sich mit der Zeit in dem Kupfernitrat eine hellblaue Schicht bildet unter gleichzeitiger Gasentwicklung. Dagegen habe ich vergebens nach metallischem Kupfer gesucht. Bei durchweg möglichst gleicher Beschaffenheit der Membran scheint danach Metallbildung nicht stattzufinden (wie auch Becquerel angibt). Der Spalt muss danach doch eine wesentliche Bedingung für das Zustandekommen der Reaction sein.

5. In der That, wiederholte man den in 3. genannten Versuch mit einer Thonzelle, welche einen Riss hatte (die Zelle wurde erst mit concentrirter, neutraler Kupfernitratlösung durchtränkt und dann in gesättigte  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung gebracht), so war schon nach Ablauf weniger Stunden eine deutliche Menge Metall an und um dem Riss ausgeschieden, nach 48 Stunden ein compacter Brocken von beinahe 1 g Gewicht, welcher fest auf die Thonzelle gewachsen war. An demselben beobachtete man auch in Uebereinstimmung mit Becquerel's Angaben die charakteristische Färbung von Kupferoxydul. Im Riss und der Thonzelle waren wieder die scharf abgegrenzten, schon erwähnten Schichten; alles ausser dem Riss (abgesehen von einer Stelle, in deren Nähe sich ein Hohlraum im Thon befand) schien metallfrei zu sein.

6. Es lag nun die Möglichkeit vor, dass die verschieden gefärbten Schichten die Ursache der Metallausscheidung seien; sie könnten ja in Kupfernitrat electromotorisch gegeneinander wirken, und der Strom durch die im Riss befindliche Lösung seine Schliessung finden. Es war auch denkbar, dass der enge Raum stenolytisch wirkte und daher nur in ihm die Abscheidung eintrete. Von diesen Erwägungen ausgehend, machte ich die folgenden beiden Versuche:

a) ein Stück der Thonzelle wurde in Kupfernitrat gelegt;

b) ein zweites Stück wurde senkrecht zur Thonwand, eben geschliffen, mit der Schlifffläche auf eine Glasplatte gedrückt und festgekittet, sodass ein enger Canal blieb, und das Ganze in Kupfernitrat gebracht.

In beiden Fällen war keine Metallabscheidung zu bemerken; der Contact der beiden Schichten mit dem Kupfersalz ist also voraussichtlich nicht ausreichende Bedingung. Die gleichzeitige Gegenwart von Schwefelnatrium schien unbedingt nothwendig.

7. Um dies nochmals in besser definirter Versuchsform zu prüfen, wurde von einer Thonzelle der Boden abgesägt, dieselbe eben geschliffen und an wenigen Stellen mit Siegelack auf einer Glasplatte befestigt. Das Ganze wurde in Kupfernitrat gesetzt; man liess die Zelle sich damit tränken und füllte dann ihren Hohlraum mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung. Schon nach 2 bis 3 Stunden ist Kupfer durch den Raum zwischen Glas und Zelle gewachsen, wenigstens an den meisten Stellen; an anderen dagegen ist keine Spur von Metall zu finden. Nach 4 bis 5 Stunden, als das Metall schon Wülste an dem unteren Rande der Thonzelle gebildet hatte, wurde die Schwefelnatriumlösung durch Kochsalzlösung ersetzt. Nach weiteren 18 Stunden war keine Vermehrung des Kupfers zu bemerken; nur fand es sich theilweise mit Chlorür überzogen. Schwefelnatrium erscheint also, sowohl für die Einleitung, als auch für eine, wenigstens leicht erkennbare, Unterhaltung des Processes nothwendig.

Warum aber entsteht das Kupfer nur an dem Riss und warum auch dort nicht an allen Stellen? Wenn sich an den übrigen Theilen der Thonzelle, wenigstens der Regel nach, kein Metall bildet, kommt ihr dann überhaupt eine Bedeutung zu? Und vor allem: wie wächst das Kupfer weiter; wächst es, indem neues Material von dem Riss aus nachdrängt oder setzt es sich von der Seite der Lösung her an?

8. Alle diese Fragen waren am einfachsten in folgender Weise zu prüfen: Ein ca. 3 cm weites, über 4 mm wandstarkes, niedriges Glasröhrchen wurde mit seinem unteren Ende auf eine Glasplatte gekittet. Sein oberes Ende war abgeschliffen; parallel zur Mantelfläche und ungefähr radial war das Glas durchgesprungen; man setzte es in ein Glasgefäss, füllte es vollständig mit Kupfernitratlösung, setzte eine dicke Glasplatte als Deckel darauf, spülte die herausgetretene Salzlösung weg und umgab es bis in die Nähe der oberen Seite des Deckels mit Schwefelnatriumlösung. Man beobachtete

dann, am besten unter schwacher Vergrößerung, Folgendes: (vgl. Fig. 5): Vom äusseren Rand aus bildete sich zunächst die dunkelbraune Haut ( $\text{CuS}$ ); mehr nach innen zu ein zarter bläulicher Ring (den ich als basisches Salz, wenn auch vielleicht mit Unrecht, bezeichnen will); nur an einigen (dickeren?) Stellen scheint keine solche blaue Zone zu entstehen; dort dringt der dunkle Rand am raschesten vor, und ist bald in Gestalt dendritenförmiger Schläuche bis zur Innenwand des Rohres gewachsen; schon nach einer halben Stunde kann dort metallisches Kupfer in kleinen, dem Glas spiegelnd anliegenden Bröckchen ausgeschieden sein; wo das Kupfer anfängt, scheint immer ganz oder fast ganz die blaue Schicht zu fehlen. An einzelnen Stellen (Punkt *A* der Fig.) entsteht ein Gewirr feiner Häute; die  $\text{CuS}$  Haut kann offenbar zerreißen oder wird vielleicht stellenweise aufgelöst. — Nach einiger Zeit entsteht auch an manchen Stellen die intensiv lasurblaue Verbindung.

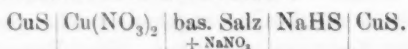
Das Kupfer wuchs auch jetzt, aber viel langsamer als im vorigen Versuch. Die Verfolgung an einzelnen Theilchen schien mir aber mit Bestimmtheit darauf hinzudeuten, dass nicht von den am Rande befindlichen Niederschlägen aus neues Material nachgeschoben werde, sondern dass das Metall sich aus der Lösung vermehre.

9. Das war füglich nur durch electriche Ströme zu erklären. Es mussten also solche vorhanden sein, welche in der Kupferlösung nach der Metallausscheidungsstelle hinflossen. Ich versuchte sie nachzuweisen. Es wurde wieder wie in 7. eine auf eine Glasplatte gekittete Thonröhre benutzt. Das Kupfernitrat war aussen. Nachdem sich Metall abgeschieden hatte, wurden zwei mit Kupfernitratlösung gefüllte, unten zu einer feinen Oeffnung ausgezogene Röhrchen eingeführt. In dieselben tauchten Kupferdrähte, welche mit einem Electrometer verbunden waren. Als die eine der Flüssigkeitssonden weit von der Thonzelle sich befand, die andere in der Nähe eines Metallbröckchens, beobachtete man thatsächlich zwischen beiden eine Potentialdifferenz im verlangten Sinne von etwa  $\frac{1}{15}$  Volt. Diese verschwand, wenn beide Röhrchen weit von der Thonzelle entfernt wurden.

10. Damit war in Verbindung mit den Beobachtungen

von 8. die Erklärung hinreichend angedeutet. Die letzten hatten gelehrt, dass die chemischen Prozesse in dem Riss nicht gleichmässig vor sich gehen; an einzelnen Stellen bildet sich zwischen der braunen Kupfersulfidzone und der Nitratlösung kein oder fast kein basisches Salz; an anderen Stellen entsteht es. Warum?

Natriummonosulfid wird *lege artis* hergestellt, indem man Natronlauge in zwei gleiche Hälften theilt, die eine mit Schwefelwasserstoff sättigt, sodass Natriumsulfhydrat entsteht, und dann die andere, nicht behandelte Hälfte hinzufügt. Man nimmt an, dass sich Natriummonosulfid bildet. Man braucht es aber nicht anzunehmen, sondern kann sich die Mischung auch vorstellen als das, was sie zunächst ist, eine Mischung von Natriumsulfhydrat, dem man zur Verminderung seiner wahrscheinlich vorhandenen Dissociationsspannung Natron zugesetzt hat. Der eine Bestandtheil kann aber rascher durch den Riss diffundiren, als der andere, und die Beobachtung deutet an, dass das Natronhydrat schneller wandert. Kommt dasselbe an dünnen Stellen, die ja oft keilförmig sein werden, mit Kupfernitrat zusammen, so bildet sich ein unlösliches basisches Salz — die hellblaue Verbindung. Trifft es dagegen auf einen stärker ausgekeilten, mit Kupfernitrat erfüllten Raum, so genügt das Natron nicht zur Ausfällung des Kupfersalzes und das nachfolgende Sulfhydrat gibt daher direct Schwefelkupfer. Falls nun letzteres metallisch leitet, so hätte man ein galvanisches Element, nämlich wesentlich nach dem Schema:



Es fragt sich nun noch: 1) leitet das hier gebildete Schwefelkupfer metallisch und 2) geht der Strom in der verlangten Richtung, d. h. ist  $\text{CuS}$  in  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  positiver Pol?

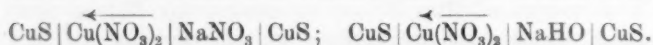
Die erste Frage betreffend, so konnte ich direct an den in den Thonzellen gebildeten Schichten dieses Stoffes eine relativ gute metallische Leitung nachweisen, ebenso wie an dem mit Schwefelnatrium durch Mischen niedergeschlagenen  $\text{CuS}$ , ganz in Uebereinstimmung mit Hittorf's Angaben.

Die zweite Frage wünschte ich in der Weise zu prüfen, dass ich direct die Bedingungen des Versuches nachahmte.

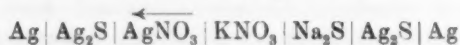
Es wurde daher an eine ebene, vertical gestellte Kupferkiesplatte die Hälfte eines Krystallisirschälchens gekittet und dieses selber durch eine eingekittete poröse Thonplatte in zwei Kammern getheilt. Die Thonplatte tränkte ich mit Natronlauge, füllte die eine Kammer mit Schwefelnatrium, die andere mit Kupfernitratlösung. Schon nach wenigen Minuten war auf derjenigen Hälfte des Kupferkieses, die mit Kupfernitrat bedeckt war, metallisches Kupfer abgeschieden. Am anderen Tage war auch das Kupfer (es stiegen Gasbläschen von ihm auf) dunkelröthlich mit Oxydul bezogen. Und damit gar nichts fehle, war auch die Thonwand, wo sie mit der Kupferlösung in Berührung stand, mit der tief lasurblauen Verbindung bedeckt.

Ich habe dann endlich noch die electromotorische Kraft der Combination mit verschiedenen Stücken Kupferkies (massivem und blätterigem, wahrscheinlich verschieden reinem Material) bestimmt und Werthe zwischen 1,00 und 1,09 Volt gefunden.

Selbstredend sollen damit nur die Grundlagen der Erklärung, nicht alle Einzelheiten der Beobachtung gegeben sein. Solche fliessen z. B. daraus, dass auch noch andere galvanische Combinationen in Wirksamkeit treten können, z. B.



Mit Kupferkiesstücken fand ich die electromotorische Kraft dieser Elemente resp. = 0,28 und 0,56 Volt; den Strom im Sinne der Pfeile. Ferner können aus dem Kupfersulfid Zweigströme in die Lösung abgehen, welche wieder an anderen Stellen Zersetzung bewirken. Eine Potentialdifferenz (von über 0,1 Volt), die natürlich ganz von den Versuchsbedingungen abhängt, konnte auch zwischen verschiedenen Punkten der in 10. erwähnten Kupferkiesplatte nachgewiesen werden. — Endlich wäre es gar nicht nöthig, dass das Kupfersulfid metallisch leitet; so gibt z. B.



etwa 1,3 Volt bei unvollständigem Austausch der Ionen am festen Electrolyten würde sich daher in dieser Kette Metall abscheiden, auch wenn man sie nur aus Electrolyten auf-

baute. Es würde sich das Metall wahrscheinlich sichtbar nachweisen lassen, wäre bei gewöhnlicher Temperatur die Leitungsfähigkeit des Schwefelsilbers nicht zu gering.

11. Danach scheint mir ausreichend erwiesen, dass die hier besprochene electrocapillare Wirkung sich aus bekannten Principien ableitet, wenn auch die Bedingungen des Versuches nicht einfach zu nennen sind. Ob alle die mannigfachen Beobachtungen Becquerel's über den Gegenstand in der gleichen Weise zu erklären sind, will ich aber immerhin noch als unentschieden bezeichnen; der Weg zur Prüfung dürfte in der Hauptsache gegeben sein. Da sich etwas wesentlich Neues nicht gefunden hat, so glaubte ich auch von einer vollständigen Aufzählung des schon von Becquerel Beobachteten Abstand nehmen zu dürfen, was ich im entgegen gesetzten Falle nicht würde versäumt haben.

12. Nur noch wenige Worte möchte ich über die lasurblaue Verbindung hinzufügen; denn hier scheint mir etwas Neues und Beachtenswerthes vorzuliegen. Es ist mir nicht gelungen, sie durch directes Mischen herzustellen; weder mit Schwefelnatrium, noch mit Natronhydrat, oder Gemengen beider, weder bei gleichzeitiger Anwendung, noch bei Behandlung nacheinander, weder bei einem Ueberschuss des Natron, noch des Kupfersalzes. Ihre Bildung hängt jedenfalls nicht von der Gegenwart des Sulfides ab, denn sie entsteht, und zwar bisweilen in prachtvollen, ausgedehnten Schichten, wenn man Natronlauge von Kupfernitratlösung durch eine Thonzelle trennt. Ob der Bildungszeit oder, wie es eher scheint, den besonderen Versuchsbedingungen, die an eine Art gerichteten chemischen Process erinnern, oder vielleicht auch hier entstehenden Strömen die entscheidende Rolle zufällt, habe ich bis jetzt nicht weiter verfolgt. Sie ist luftbeständig, unlöslich in Wasser, hat in dünnen Schichten (auf Papier aufgetragen) eine grünlichblaue Farbe und geht bei stärkerem Erhitzen, wie es scheint unter Wasserabgabe, in gewöhnliches braunes Kupferoxyd über. Auch bei einigen anderen Metallsalzen fand ich ähnliche Unterschiede zwischen gefällten und durch einseitige Berührung entstandenen unlöslichen Verbindungen.

Tübingen, Physikal. Inst., Juli 1891.



VI. Zur Berechnung der electromotorischen Kraft  
inconstanter Ketten;  
von Ferdinand Braun.

---

In einer Abhandlung über Tropfelectroden hatte ich den Schluss gezogen: „Falls Quecksilber sich in Berührung mit einem Electrolyten positiv ladet, so muss bei diesem Ladungsvorgang ein (ungeschlossener) Strom vorhanden sein, welcher da, wo er in das Quecksilber übergeht, das Kation abscheidet; das Anion lässt er da zurück, wo der electriche Strom anfängt.“ Bleibt der Electrolyt auf gleichem Potential (z. B. wenn Zinkamalgame in Zinkvitriol tropft), so kann der Strom nur moleculare Strecken durchlaufen, nämlich nur in der Grenzschicht fliessen. Daraus erklärte ich (im Anschluss an eine analoge Anordnung mit endlichen Dimensionen, die sich rechnend verfolgen lässt), warum in einem solchen Fall, ob schon eine Potentialdifferenz vorhanden sein kann, und daher bei Oberflächenvergrösserung auch ein Ladungsstrom vorhanden sein muss, wir von demselben an unseren Messinstrumenten doch nichts merken. Hr. Ostwald<sup>1)</sup> glaubt dem widerspreche, dass nach seinen Erfahrungen die natürliche Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen Salze mit gleichem Anion nahe denselben Werth zeigt, also von der Natur des Metalles unabhängig ist und fügt hinzu: „Die Auffassung der Salze als zusammenhängender Complexe führt hier wie bei den anderen Erscheinungen der Electrolyse zu Widersprüchen, welche erst durch die Annahme freier Ionen beseitigt werden können.“ Hr. Paschen<sup>2)</sup> schliesst sich den Folgerungen des Hrn. Ostwald an. Dem gegenüber möchte ich bemerken, dass mein ganz directer Schluss lediglich beruht auf der Annahme: 1) des Faraday'schen Gesetzes; 2) dass bei constantem Potential auch keine Strömung entsteht; dass er aber vollständig unabhängig ist von

---

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 226. 1891.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 43. p. 593. 1891.



allen Hypothesen, wie freien Ionen etc. Wenn daher Hr. Ostwald etwas weiteres glaubt folgern zu können, was der Erfahrung widerspricht, so muss seine Schlussweise wohl nicht legitim sein. In der That scheint mir mit einer qualitativen Ueberlegung hier nichts erreichbar zu sein, auch vergisst Hr. Ostwald, dem zeitlichen Verschwinden der Polarisation Rechnung zu tragen.

Der Satz selber aber, auf den sich Hr. Ostwald beruft, war mir keineswegs unbekannt. Und dass er durchaus verträglich ist mit den hypothesenfreien Anschauungen, welche auch Obigem zu Grunde liegen, geht wohl daraus hervor, dass ich ihn aus dem Faraday'schen Gesetz und der Contacttheorie, d. h. der allgemeinen Annahme von Potentialsprüngen an der Grenze zweier Leiter früher bereits abgeleitet habe, ehe er experimentell bestätigt war. Ich habe<sup>1)</sup> gesagt: „Das Resultat“ (vorangegangener Betrachtungen) „lässt sich — aber nur als ein angenähertes — in folgender Form aussprechen: Bildet man die Summe der potentiellen Energien (richtiger der mechanischen Arbeitsfähigkeit) des einen Metalls zu den beiden Ionen des Electrolyten, desgleichen die entsprechende Summe für das andere Metall, so ist die Differenz dieser Summen gleich der electromotorischen Kraft der offenen, einfachen Kette.“

Darnach würde z. B.  $\text{Cu}|\text{MeCl}|\text{Zn}$ , wenn von dem etwaigen electromotorischen Einfluss der Wärmetönungen beim Legiren der Metalle Cu, resp. Zn mit dem Metall Me Abstand genommen wird, gegeben sein als  $x(\text{Zn}, \text{Cl}_2) - y(\text{Cu}, \text{Cl}_2)$ , wo  $x$  und  $y$  die Temperaturfunctionen sind, welche ich als Nutzeffecte bezeichnet habe, d. h. die Kette würde sich wesentlich wie eine constante verhalten. Indem ich bezüglich des Weges, auf dem das Resultat sich ergibt, auf die angezogene Arbeit verweise, möchte ich nur hinzufügen, dass die auch dort besprochene Frage, inwieweit ein indirecter Einfluss des Metalles Me (direct fällt seine Wärmetönung aus den Gleichungen heraus) sich geltend machen kann, nur mit ungemischten Electrolyten (Salzen ohne Lösungsmittel) zu entscheiden ist.

1) F. Braun, Wied. Ann. 5. p. 211. 1878.

Der obige Satz ist mit den ausführlichen Untersuchungen der Herren Oberbeck und Edler<sup>1)</sup> in guter Uebereinstimmung. Sie finden, dass die electromotorischen Kräfte von dem Metall der Salzlösung im wesentlichen unabhängig sind (nur wenn dasselbe mit dem Metall der einen Electrode übereinstimmt, wird die Kraft kleiner); sie erklären dieses Ergebniss im Anschluss an die Warburg'sche Auffassung durch die Annahme, dass an der Grenze Metall—Salzlösung eine geringe Menge Metall in die Lösung übergeht. Ohne diese für viele Metalle gewiss plausible Vorstellung bestreiten zu wollen, glaubte ich doch darauf aufmerksam machen zu dürfen, wie man die electromotorische Kraft dieser Ketten hypothesenfrei darstellen kann. Die meiner Ableitung theilweise zu Grunde liegenden Voraussetzungen beziehen sich nur auf direct controlirbare Thatsachen; bzw. können sie leicht durch Berücksichtigung der Lösungswärmen umgangen werden. Die Berechnung kann daher durch Vergleich mit der Beobachtung zeigen, nach welcher Richtung noch weitere Schlüsse zu ziehen sind; es scheint mir, als ob für die Thermochemie daraus werthvolle Folgerungen fließen könnten.

Tübingen, Juli 1891.

---

1) Oberbeck u. Edler, Wied. Ann. 42. p. 209. 1891.

VII. *Ueber den zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Hertz'schen Leiter; von V. Bjerknes aus Christiania.*

1. Alle Erscheinungen führen uns zu der Ansicht hin, dass die Electricitätsbewegung in einem Hertz'schen primären Leiter eine schwingende sei. Ob aber der Verlauf dieser Schwingungen ein regelmässiger sei, wie beim Pendel, oder ob er unregelmässig oder stossweise oder unter Begleitung höherer Schwingungen erfolge, darüber lassen uns die Versuche noch im Unklaren. Es sind hierüber verschiedene Ansichten nicht allein möglich, sondern es sind solche bereits wirklich zu Tage getreten.

Die einfachste Hypothese, die man machen kann, ist freilich die, dass die Electricitätsbewegung nach dem Gesetze der Pendelschwingungen in einem widerstehenden Medium verläuft; dass also in leicht verständlicher Bezeichnung die Entfernung vom Gleichgewichtszustand gegeben ist durch die Function:

$$(I) \quad F(t) = Ae^{-\gamma t} \sin(at + a').$$

Ist diese Hypothese zugelassen, so gestattet die Resonanzerscheinung eine Bestimmung des logarithmischen Decrementes  $\gamma = 2\pi(a/a')$ , wie ich es in einer vorhergehenden Abhandlung<sup>1)</sup> gezeigt habe. Aber hieraus folgt keineswegs, dass die Hypothese (I) an sich richtig sei.

Die sogenannte Erscheinung der multiplen Resonanz, welche zunächst eine Entscheidung zu bringen scheint, lässt sich aus der Hypothese (I) ableiten.<sup>2)</sup> Diese Erscheinung braucht man also nicht nothwendig auf das Vorhandensein einer Mehrheit von Schwingungen zu deuten, wie es die Herren Sarasin und de la Rive<sup>3)</sup> in ihren Arbeiten ge-

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 74. 1891.

2) Poincaré, Arch. de Génève. 25. p. 609. 1891. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 92. 1891.

3) Sarasin u. de la Rive, Arch. de Génève. 23. p. 113. 1890.

than haben. Aber wenn die Existenz complicirter Formen der Function  $F(t)$  durch die Beobachtungen der Genfer Physiker nicht bewiesen ist, so ist sie doch durch unsere Erklärung dieser Beobachtungen noch nicht ausgeschlossen.

2. Ich werde nun in dem Folgenden versuchen, die Hypothese (I) einer entscheidenden Prüfung zu unterwerfen.

Der zeitliche Verlauf der Schwingungen im primären Leiter muss sich genau in der Form des Wellenzuges abspiegeln, welchen derselbe in einer unendlichen Drahtleitung erzeugt. Könnten wir zu irgend einem Zeitpunkt die Form dieses Wellenzuges ermitteln, so hätten wir gleich eine graphische Darstellung der Function  $F$ . Die Form des Wellenzuges ist nun freilich nicht direct beobachtbar, aber sie lässt sich indirect ermitteln, wenn wir statt einer unendlichen Drahtleitung eine sehr lange, aber begrenzte benutzen und die durch Reflexion erzeugten stehenden Wellen electrometrisch untersuchen. Der Electrometerausschlag misst ein gewisses Zeitintegral der electrischen Kraft der Wellen, welches sich unter Annahme einer bestimmten Form der Welle leicht ermitteln lässt. Unter Annahme der Form I ergibt sich der Satz:

*Zeichnet man als Abscisse die Drahtlänge, vom Ende ab gerechnet, als Ordinate die Electrometerausschläge auf, so ist die entstehende Curve wiederum eine Curve der Form I, also eine gedämpfte Sinuscurve.*

Wählt man eine beliebige Form der Function  $F$ , so gilt dieser Satz nicht mehr. In Fig. 2 und 3 sind die in obiger Weise experimentell erhaltenen Curven ausgezogen; die punktirten sind nach der Gleichung (I) so berechnet, dass sie den besten Anschluss geben. Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung nicht absolut, aber die Abweichungen liegen doch innerhalb der Fehlergrenzen, und die allgemeine Uebereinstimmung muss als eine Bestätigung der Hypothese (I) angesehen werden.

Zur vollständigen Erledigung der Frage fehlt noch ein mathematischer Beweis für die Eindeutigkeit der Aufgabe. Hierüber finden sich einige Bemerkungen am Ende der Abhandlung.

Sucht man aus der Form der beobachteten Curve auf

die Form der Schwingungen zurückzuschliessen, so erhält man den Satz:

*Von einer Verschiebung in Phase abgesehen, kann die beobachtete Curve unmittelbar als eine graphische Darstellung der Form des Wellenzuges oder des zeitlichen Ablaufs der Schwingungen im primären Leiter angesehen werden.*

Einen besonderen Vorthail dieser Versuche sehe ich darin, dass die Bestimmung der Electricitätsbewegung ohne die Zuhülfenahme eines secundären Leiters erfolgt, welcher eine eigene Schwingungsdauer hat. Es ist also nunmehr über jeden Zweifel hinaus entschieden, dass der primäre Leiter selbst eine eigene, wohldefinierte Schwingungsdauer besitzt.

# I. Das Zeitintegral der stehenden electrischen Schwingungen.

3. Es sei die  $x$ -Axe ein Leitungsdraht. Von positiv unendlich  $x$  her soll der Wellenzug herankommen, um beim Nullpunkt vollständig reflectirt zu werden. Zur Zeit  $t = 0$  soll die Bewegung den Nullpunkt erreichen.

Die Gleichung des einfallenden Wellenzuges wird dann, wenn wir von der Hypothese (I) ausgehen:

$$(1) \quad Y_1 = A e^{-a_1 t - a_1 x} \sin(at + a_1 x), \quad Y_1 = 0, \quad t = \pm \frac{x}{v}.$$

Die Gleichung der reflectirten Bewegung wird:

$$(2) \quad Y_2 = \pm A e^{-a_1 t + a_1 x} \sin(at - a_1 x), \quad Y_2 = 0, \quad t = \pm \frac{x}{v}.$$

Hier gelten immer die Relationen:

$$(v) \quad \frac{a}{a_1} = \frac{a}{a_1} = v,$$

wo  $v$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist; diese Relationen sagen aus, dass kein Verlust beim Fortpflanzen längs des Drahtes stattfinden soll.

Es stehe jetzt im Punkte  $x$  nahe am Leitungsdrahte ein kleiner Leiter. Erst fängt die Kraft  $Y_1$  der einfallenden Wellen zu wirken an. Durch dieselbe wird der kleine Leiter durch Influenz electrirt und dann angezogen. Diese mechanische Kraft ist in jedem Augenblick proportional  $Y_1^2$  und ertheilt in jeden Zeitelement  $dt$  dem Leiter einen Impuls pro-

portional  $Y_1^2 dt$ . Die Kraft  $Y_1$  fängt im Zeitpunkt  $t = -x/v$  an und ist die einzige wirkende bis zum Zeitpunkt  $t = x/v$ . In dieser Frist erhält der Leiter einen Impuls proportional:

$$\int_{-\frac{x}{v}}^{\frac{x}{v}} Y_1^2 dt.$$

Von jetzt an ist die mechanische Kraft proportional  $(Y_1 + Y_2)^2$ . Als obere Integrationsgrenze können wir unendlich einführen; denn selbst während der kürzesten Beobachtungszeit könnten Hunderttausende oder Millionen von Wellen vorüberziehen, und dies genügt für das vollständigste Absterben der Bewegung. Der gesuchte totale Impuls wird also proportional:

$$J = \int_{-\frac{x}{v}}^{\frac{x}{v}} Y_1^2 dt + \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} (Y_1 + Y_2)^2 dt.$$

Dieser Impuls wird direct durch den Electrometerauschlag gemessen. Wir untersuchen, welche Function  $J$  von  $x$  ist. Der Ausdruck lässt sich erst so transformiren:

$$J = \int_{-\frac{x}{v}}^{\infty} Y_1^2 dt + \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} Y_2^2 dt + 2 \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} Y_1 Y_2 dt.$$

Die beiden ersten Integrale sind Constanten, d. h. von  $x$  unabhängig. Man verificirt dies leicht direct, oder man erkennt es durch die Bemerkung, dass jedes den Impuls von dem ganzen Wellenzug darstellt, wenn dasselbe einmal vorüberzieht. Also:

$$(3) \quad J = K_1 + 2 \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} Y_1 Y_2 dt.$$

Die vollständige explicite Durchführung der Rechnung, welche am leichtesten mit Hülfe der imaginären Exponentialfunction vorgenommen wird, führt zum folgenden Resultat:

$$(4) \quad J = K_1 \pm K e^{-2a_1 x} \cos(2a_1 x - k), \quad \text{wo:}$$

$$(4_1) \quad K_1 = K \cos k, \quad k = \arctg \frac{a_1}{a_1},$$

Fassen wir  $J$  als Ordinate auf, so stellt (4) eine wellenförmige Curve dar, die mit immer abnehmenden Amplituden um die Gerade  $y = K_1$  schwankt. Die Curve hat für  $x = 0$  eine horizontale Tangente, und geht für diesen Werth der Abscisse je nach dem Vorzeichen des letzten Gliedes entweder durch den Ursprung oder durch den Punkt  $y = 2K_1$ .

Wenn die Dämpfung nicht allzu gross ist, lässt sich die Formel etwas vereinfachen.  $\alpha/a$  ist dann zu vernachlässigen. Wir erhalten  $k = 0$ ,  $K_1 = K$  und:

$$J = K(1 \pm e^{2\alpha_1 x} \cos 2\alpha_1 x).$$

4. Die Curve (4) soll sich also direct aus den electrometrischen Versuchen ergeben. Vergleichen wir diese Curve mit derjenigen, welche die Form des einfallenden Wellenzuges zur Zeit  $t = 0$  angibt. Diese erhalten wir durch Einführen von  $t = 0$  in die Gl. (1):

$$(5) \quad Y_1 = A e^{-\alpha_1 x} \sin \alpha_1 x.$$

Der Vergleich von (4) und (5) ergibt, dass:

Erstens: Ein Unterschied besteht bezüglich der Lage gegen die  $x$ -Axe. Dieser Unterschied ist kein wesentlicher und hört auf, wenn wir in (4)  $y = K_1$  als neue  $x$ -Axe einführen.

Zweitens: Die Wellen der Curve (4) haben die Länge  $\lambda_J = \pi/\alpha_1$ , die Wellen des einfallenden Zuges die Länge  $\lambda = 2(\pi/\alpha_1)$ . Also man findet die Wellenlänge des einfallenden Wellenzuges, wenn man die Wellenlänge der Curve (4) verdoppelt.

Drittens: Das logarithmische Decrement der Curve (4) ist  $2\pi(2\alpha_1/2\alpha_1) = 2\pi(\alpha_1/\alpha_1)$ , dasjenige des einfallenden Wellenzuges  $\gamma = 2\pi(\alpha_1/\alpha_1)$ . Also das logarithmische Decrement des einfallenden Wellenzuges ist gleich demjenigen der Curve (4).

Die wahre Form des Wellenzuges erhält man also, wenn man nach diesen Regeln die Grössen  $a_1$  und  $\alpha_1$  bestimmt, und sie in die Gl. (5) einführt. Den zeitlichen Verlauf der Schwingungen findet man, indem man nach den Relationen (v) die proportionalen Grössen  $a$  und  $\alpha$  bestimmt und in die Gl. (I) einführt.

Es muss hierbei bemerkt werden, dass die Grösse  $A$ , also der absolute Werth der Amplitude uns immer unbe-



kannt bleibt. Ebenso wird die Grösse  $K$  in einer vollkommen beliebigen Einheit ausgedrückt. Nichts hindert uns dann in der Gl. (4)  $K$  durch  $\frac{1}{2}A$  zu ersetzen. Machen wir zugleich  $y = K_1$  zur Abscissenaxe, so wird die Gl. (4):

$$2J = \pm A e^{-2a_1 x} \cos(2a_1 x - k).$$

Für das allgemeine Aussehen einer solchen Curve, wenn man von der Lage relativ zu den Axen absieht, hat es wenig Bedeutung, ob man eine Verschiebung der Phase vornimmt, jedenfalls solange die Dämpfung nicht zu grosse Werthe hat. In diesem Sinne können wir obige Gleichung durch folgende ersetzen:

$$2J = \pm A e^{-2a_1 x} \sin 2a_1 x.$$

Diese Curve ist (bei positivem Vorzeichen) der Curve (5) ähnlich. In diesem Sinne also gilt der zweite, in der Einleitung angeführte Satz, dass die mittelst des Electrometers erhaltene Curve direct die Form der Wellen oder den zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Stromkreise graphisch darstellt.

5. Die Formel (4) ist unter der Voraussetzung entwickelt, dass nur eine einzige Reflexion stattfindet. Im Luftraume wäre dies streng der Fall; denn da kehrt die reflectirte Welle nie zurück. Das reinlichste wäre es also, wenn man die Messungen im Luftraume ausführen könnte; aber bis jetzt ist es noch nicht gelungen, die electricischen Wellen im freien Luftraume electrometrisch nachzuweisen.

In einem nach beiden Seiten begrenzten Drahte reflectirt sich der Wellenzug zwischen den Enden ins Unendliche. Für kurze Drähte gelten dann die entwickelten Formeln nicht. Dagegen erhalten sie wieder Gültigkeit, sobald der Draht länger wird als der Wellenzug. Interferenzen höherer Ordnungen treten dann nicht mehr ein, indem die erste Welle, wenn sie zum zweitenmal wiederkehrt, wieder durch einen neutralen Draht läuft. Von beiden Drahtenden aus bilden sich dann abwechselnd Systeme von stehenden Wellen, für welche jedesmal die Formel (4) gilt. Diese Systeme greifen nicht ineinander ein, indem die merkbaren stehenden Wellen nicht bis zur Mitte des Drahtes reichen. Unter solchen Verhältnissen kann selbstredend von Resonanz zwischen dem

primären Leiter und dem Drahte keine Rede sein. Nach meiner oben citirten Arbeit kann man auf etwa zehn noch merkbare Wellen rechnen. Bei Wellenlängen von etwa 9 m muss der Draht also wenigstens eine Länge von 100 m haben.

Auch für kurze Drähte sind die Rechnungen durchführbar, aber das Resultat verliert an Einfachheit. Die entsprechenden Versuche hat schon Rubens<sup>1)</sup> in einer schönen Arbeit ausgeführt, indem er eine bolometrische Methode zur Verwendung gebracht hat. Hierbei wird die entwickelte Joule'sche Wärme gemessen, und da diese auch proportional dem Quadrate der electrischen Kraft ist, kann man durchaus dieselben Formeln benutzen, wie bei den electrometrischen Messungen. Nach seinen Versuchen zeigt sich besonders die Lecher'sche Anordnung vortheilhaft für das Erzeugen schöner Drahtwellen. Aber hier greift eine Resonanzerscheinung ein, und man erhält nicht mehr die unverfälschten Wellen des primären Leiters. Diese für viele Versuche so vortheilhafte Anordnung habe ich deshalb vermieden.

Im übrigen habe ich, wie Rubens, zwei parallele Drähte verwendet. Die Formeln gelten hierbei mit demselben Recht wie für einen Draht, nur wird die Wirkung verstärkt, indem immer zwei Wellen entgegengesetzten Vorzeichens nebeneinander laufen. Wenn am Ende die zwei Drähte verbunden sind, sodass hier die Wellen entgegengesetzten Zeichens einander begegnen, so verhält es sich, als ob eine Reflexion mit Veränderung des Vorzeichens stattgefunden hätte. In (4) ist dann das Minuszeichen zu wählen. Das Plus entspricht dem Falle, wenn beide Drähte frei in der Luft enden.

## II. Die Versuche.

6. Die allgemeine Aufstellung ersieht man aus Fig. 1. CC' ist der primäre Stromkreis mit dem Inductorium, wie schon in meiner früheren Abhandlung<sup>2)</sup> beschrieben, nur sind hier die Drähte des primären Leiters umgebogen. Die

1) Rubens, Wied. Ann. 42. p. 154. 1891.

2) V. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 74. 1891.

Länge des Drahtes von  $C$  bis  $C'$  war 204 cm, die Capacitäten  $C$  und  $C'$  waren kreisförmige Scheiben aus Zinkblech von 40 cm Durchmesser. Gegenüber denselben, in 30 cm Abstand, waren zwei ebensolche Scheiben angebracht, und,

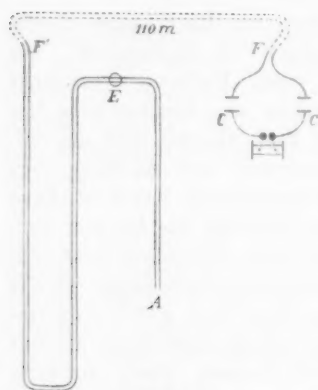


Fig. 1.

von diesen ausgehend, zwei lange Kupferdrähte  $FF'EA$  (Durchmesser 1 mm) parallel nebeneinander ausgespannt. Die Drähte waren, immer in 5 cm Abstand voneinander, bei  $F$  durch ein Fenster in einen Garten geführt, gingen hier in einem möglichst grossen Bogen um den ganzen Garten herum, und kehrten dann durch ein Fenster  $F'$  ins Zimmer zurück. Zur Isolation wurde nur Holz verwendet. Die ganze Länge jedes Drahtes, also die Länge

$FF'EA$ , war etwa 130 m, wovon etwa 19 m ( $F'EA$ ) zum Zweck der Messung im Zimmer sich befanden. Dieser Theil der Drähte wurde am feststehenden Electrometer  $E$  vorbeigeführt und allmählich so verschoben, dass der Abstand  $x$  des Electrometers vom Ende der Drähte zwischen 0 und 17 m wechselte.

Das benutzte Electrometer ist ebenfalls schon in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben. Nur war zum Zweck grösserer Empfindlichkeit die innere Höhe der Quadranten auf 8 mm reducirt, und der Quarzfaden zu etwa 4 cm verlängert. 6 Volt, dauernd wirkend, erzeugen einen ersten Ausschlag von 17 Scalentheilen. Jeder von den zwei Drähten ruhte in einem am betreffenden Quadranten befestigten Haken. Wie früher, wurde immer der erste Ausschlag beobachtet.

Ein Ausschlag wegen der electrostatischen Ladung der Drähte durch Influenz vom Inductorium war nicht zu beobachten, wenn die Drahtenden bei  $A$  verbunden waren. Als Controle wurden die Kugeln im primären Stromkreise so

weit auseinander gezogen, dass keine Funken mehr übersprangen: die Nadel blieb dann in Ruhe. Dagegen trat ein solcher Ausschlag von etwa 16 Scalentheilen ein, wenn der Draht bei  $A$  offen war. Dieser Ausschlag war ungefähr constant längs des untersuchten Theiles der Drähte. Bei nassem Wetter verschwand dieser Ausschlag. Die von den electrischen Schwingungen erzeugten Ausschläge habe ich dagegen selbst beim stärksten Regen beobachten können.

7. Die Tabelle I enthält zehn Beobachtungsreihen, die bei (bei  $A$ ) verbundenen Drahtenden genommen worden. Es wurde eine Beobachtung für jeden laufenden Meter gemacht, in der ersten Zeile steht der Abstand  $x = AE$  in Metern, in der folgenden die Ablenkung der Nadel in Scalentheilen.

Tabelle I.

$x =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17 m
	0	11	45	28	16	10	29	32	20	10	15	23	17	12	13	18	18	19 sc
	0	18	47	33	15	12	21	30	25	14	20	28	22	13	16	19	26	20 "
	0	17	35	28	18	13	26	32	24	14	19	26	27	18	17	22	27	20 "
	0	12	36	29	15	12	27	36	26	17	22	30	20	19	18	22	26	26 "
	0	14	36	32	15	8	29	32	24	16	24	31	31	25	26	29	32	33 "
	0	17	43	33	19	16	27	39	30	20	26	43	40	31	29	35	41	33 "
	0	12	36	27	15	11	26	35	26	15	24	30	28	26	22	29	30	29 "
	0	19	42	37	19	13	28	34	30	16	22	34	29	27	23	25	30	25 "
	0	15	42	31	15	12	23	30	20	14	19	30	26	22	21	23	27	29 "
	0	13	42	31	19	15	26	36	28	14	17	26	23	18	19	22	29	27 "
Mittel:	0	15	40	31	17	12	26	34	25	15	21	30	26	21	20	24	29	26 sc

Wie man sieht, weichen die Zahlen der einzelnen Beobachtungsreihen oft sehr weit voneinander ab. Die Ursache hiervon ist die immer schwankende „Wirksamkeit“ der primären Funken, welche selbst beim sorgfältigsten Putzen nicht zu entgehen ist. Offenbar hätte dies keine Bedeutung, so lange die Wirksamkeit sich nur während einer Beobachtungsreihe constant halten würde; aber dies ist auch lange nicht der Fall. Indessen zeigen sämtliche Beobachtungsreihen, wenn man sie graphisch aufträgt, im grossen und ganzen denselben Verlauf: nämlich wellenförmige Curven, deren Wellen mit wachsendem  $x$  abnehmen. Ganz ausnahmsweise kann eine Welle vorkommen, die grösser als

die vorhergehende ist. Da die einzelnen experimentell bestimmten Punkte ziemlich weit auseinander liegen, wurde durch besondere Versuchsreihen festgestellt, dass die Curve zwischen zwei solchen Punkten einen vollständig glatten Verlauf hat. Die Curve, die aus den Mittelzahlen hervorgeht, hat schon einen ziemlich regelmässigen Verlauf. Dieselbe ist in Fig. 2 stark ausgezogen.

Diese Curve, in grösserem Maassstabe auf Coordinatenpapier aufgetragen, zeigte ihre Maxima und Minima bei folgenden Coordinaten:

$x_m = 0$	2,15	4,8	6,9	9,2	11,15	13,7	16,25 m
$Y_m = 0$	40,5	12	34	14,5	30,0	20	28,6

Aus den Differenzen der Abscissen berechnet man die *Wellenlänge*:

$$\lambda = 4,6 \text{ m.}$$

Aus den Verhältnisszahlen der Differenzen zwischen den Ordinaten für ein Maximum und ein benachbartes Minimum findet man das *Dämpfungsverhältniss*:

$$e^{-\gamma} = 0,60$$

und hieraus das *logarithmische Decrement*:

$$\gamma = 0,5.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen ist nach der Formel (4) die punktirte Curve in Fig. 2 construiert.

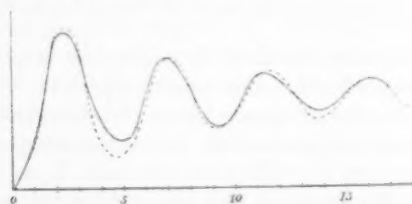


Fig. 2.

8. Die Tab. II enthält zehn ähnliche Beobachtungsreihen, die mit (bei A) offenen Drähten genommen sind.

Tabelle II.

$s =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17 m
	18	10	3	6	13	14	7	6	11	15	12	6	8	12	12	9	9	8 sc
	33	17	6	10	25	22	12	8	14	17	14	9	12	17	17	11	10	13 „
	67	43	18	23	48	52	28	20	25	40	35	23	21	36	34	27	24	31 „
	60	37	21	25	45	44	28	22	28	36	31	20	22	34	36	26	24	32 „
	72	40	24	31	62	54	37	25	33	39	34	22	26	37	41	31	29	34 „
	43	28	23	30	42	45	31	26	37	40	31	23	25	33	34	29	25	33 „
	45	31	16	19	33	29	22	16	22	34	33	22	23	29	28	21	20	24 „
	38	34	18	21	37	35	26	21	30	37	31	23	29	45	32	25	25	33 „
	61	37	20	24	50	49	38	27	35	38	35	26	28	37	44	37	34	39 „
	66	40	24	30	60	54	35	27	36	45	32	26	26	36	33	31	34	38 „
Mittel:	50	32	17	22	42	40	26	20	27	34	29	20	22	32	31	25	23	29 sc

Die zwei ersten Beobachtungsreihen, wo die Zahlen auffällig viel kleiner sind, wurden während des Regens genommen. Die Curve der Mittelzahlen ist in Fig. 3 ausgezogen und zeigt folgende Maxima und Minima.

$$x_m = 0 \quad 2,25 \quad 4,5 \quad 6,9 \quad 9 \quad 11,4 \quad 13,5 \quad 15,7 \text{ m}$$

$$Y_m = 50 \quad 17 \quad 44 \quad 19,5 \quad 33,6 \quad 19 \quad 33 \quad 22,5 \text{ sc}$$

In derselben Weise wie oben findet man die *Wellenlänge*:

$$\lambda = 4,5 \text{ m};$$

das *Dämpfungsverhältniss*:

$$e^{-\gamma} = 0,67$$

und das *logarithmische Decrement*:

$$\gamma = 0,4.$$

Die entsprechende theoretische Curve ist in Fig. 3 punktiert. Hierbei ist zu bemerken, dass die zwei Curven ein-

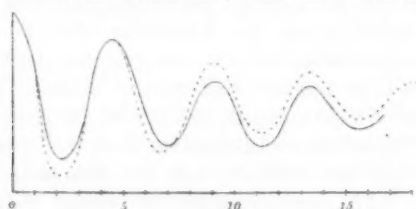


Fig. 3.

ander nicht decken würden, wenn wir unmittelbar die Mittelzahlen aus Tab. II benutzt hätten, da diese Zahlen, wegen der erwähnten electrostatischen Wirkung um einen constanten Betrag zu gross sind. Die Curven sind deshalb durch Verschiebung zum Decken gebracht.

9. Ein Vergleich der zwei Curven (Fig. 2 und 3) zeigt zunächst, dass die Lage der Maxima und Minima vertauscht ist. Dies war, was wir erwarteten: die erste Curve entspricht dem Vorzeichen  $\div$ , die letzte dem Vorzeichen  $+$  in der Formel (4).

Ein genauerer Vergleich zeigt weiter, dass im ersten Fall die Wellenlänge 10 cm länger und das Dämpfungsverhältniss etwas grösser ist, als im letzten Falle. Es ist nicht leicht zu entscheiden, wie viel man hier den Beobachtungsfehlern zuschreiben mag. Allerdings ist zu bemerken, dass nothwendig eine Wechselwirkung zwischen dem primären Leiter und dem Draht stattfindet, und dass die Anordnung mit den verbundenen Drahtenden für eine kräftige Wechselwirkung die günstigste ist.

Um diese Wechselwirkung genauer zu studiren, wurde eine Anzahl Versuche mit verschiedenen Abständen zwischen den Platten des Drahtes und des primären Leiters gemacht. Diese Versuche wurden alle mit geschlossenem Draht vorgenommen, was weitaus das Bequemste ist. Wenn die Platten näher gebracht wurden, nahmen die absoluten Werthe der Ausschläge stark zu und gleichzeitig wurden die Wellen undeutlicher. Bei 15 cm Abstand war die erste Welle immer noch deutlich ausgebildet. Bei 10 und 5 cm Abstand waren die Wellen kaum mehr mit Sicherheit nachzuweisen. Die Dämpfung muss dann eine sehr starke gewesen sein, eine Welle höchstens ein Zehntel der vorhergehenden.

Bei Vergrösserung des Abstandes über 30 cm hinaus wurden die Ausschläge zu klein, um gute Resultate zu geben; aber die Wellen zeigten sich immer schöner ausgeprägt. Eine Anzahl Beobachtungsreihen bei 60 cm Abstand deuteten auf ein Dämpfungsverhältniss von etwa 0,8. Dieser Werth liegt dem von mir früher<sup>1)</sup> aus der Resonanzerscheinung abgeleiteten 0,77 ziemlich nahe, in einem Fall also, wo kein Leitungsdraht in der Nähe des primären Leiters angebracht war.

Es steht also fest, dass ein Leitungsdraht die Dämpfung der primären Schwingungen bedeutend vergrössern kann,

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 74. 1891.



offenbar eine Wirkung der Energieabgabe vom primären Leiter zum Draht.

Ein Einfluss auf die Wellenlänge geht aus meinen Beobachtungen nicht mit Sicherheit hervor.

Zusatz. Die obige Untersuchung ist so geführt worden, dass eine bestimmte Hypothese über den zeitlichen Verlauf der electrischen Schwingungen einer Prüfung unterworfen worden ist. Es wäre vielleicht nicht unmöglich, den umgekehrten Weg einzuschlagen, sodass man aus den Versuchsergebnissen direct und ohne alle Hypothesen die Form der Function  $F$  bestimmte.

Wenn  $F(t)$  den Verlauf der Schwingungen darstellt, so wird die Gleichung des einfallenden Wellenzuges:

$$Y_1 = F(vt + x),$$

die des reflectirten:

$$Y_2 = \pm F(vt - x).$$

In den ersten Rechnungen auf p. 516 haben wir keinen Gebrauch gemacht von der speciellen Form der Function  $F$ ; bis zu Formel (3) sind die Betrachtungen ganz allgemein. Also wird das Zeitintegral:

$$J = K_1 \pm 2 \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} F(vt + x) \cdot F(vt - x) dt.$$

Wählen wir  $y = K_1$  als neue  $x$ -Axe. Dann wird das entsprechende  $J'$ :

$$J' = \pm 2 \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} F(vt + x) \cdot F(vt - x) dt.$$

Offenbar ist das unbestimmte Integral eine Function von dem linearen Ausdruck  $vt + x$ ,  $vt - x$ . Durch Einsetzen der Grenze reducirt sich der eine auf  $2x$ , der andere auf Null. Die Ausführung muss also eine  $\Phi(2x)$  ergeben. Also erhalten wir die Functionalgleichung:

$$(7) \quad \Phi(2x) = \pm \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} F(vt + x) \cdot F(vt - x) dt.$$

Ist die Function  $F$  gegeben, so ist die Function  $\Phi$  unzweideutig bestimmt. Unsere Aufgabe ist dagegen die

umgekehrte:  $\Phi(2x)$  ergibt sich direct aus den Versuchen, und hieraus soll die Form der Function  $F$  bestimmt werden.

Im Vorhergehenden haben wir gezeigt, dass  $\Phi(2x)$  sich jedenfalls mit einer gewissen Annäherung der Form  $e^{-2a_1 x} \cos(2a_1 x + b)$  anschliesst. Eine Lösung der Gl. (7) ist dann eine Function  $F$  von der Form (I). Sollten weitere genauere Versuche das Resultat bestätigen, so wäre die Aufgabe vom zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Stromkreise vollständig erledigt, wenn man beweisen könnte, dass die Functionsform  $F$  durch die Gl. (7) unzweideutig bestimmt wäre.

Diese Arbeit ist wie die zwei früheren in dem hiesigen physikalischen Institute ausgeführt worden. Die Zeit, während welcher ich Gelegenheit gehabt habe, unter der Leitung von Hrn. Prof. Hertz zu arbeiten, ist jetzt abgeschlossen, und ich ergreife die Gelegenheit, ihm hier meinen besten Dank auszusprechen.

Bonn, 24. Juli 1891.

VIII. *Ueber die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit electricischer Wellen in verschiedenen Dielectricis; von K. Waitz.*

Um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electricischer Wellen in verschiedenen Dielectricis mit der Fortpflanzung in Luft zu vergleichen, hat man bisher wesentlich zwei Methoden angewandt. Die eine beruht auf einem der frühesten Versuche des Hrn. Hertz<sup>1)</sup> und wurde zuerst von Hrn. J. J. Thomson<sup>2)</sup> benutzt, um die relative Geschwindigkeit electricischer Wellen in Paraffin und Schwefel gegen Luft zu bestimmen. Bei ihr leitet man die Schwingungen des primären Leitersystems zum Mittelpunkt eines gabelförmig gebogenen Drahtes, der in einem Funkenmikrometer endigt. Sind die zwei Zweige des Drahtes von demselben Medium umgeben und gleich lang, so zeigen sich nur sehr kleine Funken im Mikrometer; ist aber der eine Zweig z. B. mit Luft, der andere mit Paraffin umhüllt, so muss der in Luft befindliche Draht verlängert werden, um wieder das Funkenminimum zu erhalten. Die Länge des durch Paraffin gehenden Drahtes verhält sich dann zu einer ihr gleichen plus der hinzugefügten Drahtlänge wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der electricischen Welle in Paraffin zu der in Luft. Hierbei ergab sich Hrn. Thomson, dass der reciproke Werth dieses Verhältnisses, d. h. der Brechungsquotient der Welle für Paraffin und Schwefel annähernd mit der Quadratwurzel aus den Dielectricitätsconstanten der beiden Substanzen übereinstimmt, wie es Maxwell's Theorie fordert.

Diese Methode haben später die Herren Arons und Rubens<sup>3)</sup> dahin modificirt, dass sie statt eines Drahtes zwei voneinander unabhängige und übereinander verlaufende Drähte benutzten, die zu einem fast geschlossenen Rechteck gebogen

1) H. Hertz, Wied. Ann. 31. p. 421. 1887.

2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) 30. p. 129. 1890.

3) Arons u. Rubens, Wied. Ann. 42. p. 581. 1891.

waren, dass sie statt des Funkens das Bolometer zum Nachweis der Potentialschwankungen an den Enden der Drähte anwandten und statt die eine Hälfte des Rechtecks zu verlängern oder zu verkürzen, die Zuleitungsstelle der Schwingungen verschoben. Diese Anordnung gestattete Beobachtungen bis auf 1 cm genau und die Uebereinstimmung zwischen den Quadratwurzeln aus den Dielectricitätsconstanten und den so bestimmten Brechungsquotienten war für die untersuchten Substanzen: Ricinusöl, Olivenöl, Xylol und Petroleum eine fast vollständige. Es wurde bei diesen Beobachtungen aber nicht der ganze auf einer Seite der Zuleitungsstelle gelegene Theil des Drahtes in ein anderes Medium als Luft gebracht, sondern von der einen Schmalseite des Rechtecks war nur ein Stück Draht durch das andere Medium geführt und dies Drahtstück lag nach der Versuchsanordnung, und wie auch directe Beobachtung zeigt, in der Nähe eines Schwingungsknotens des Systems. Nun hatten sich mir aber bei ähnlichen, schon vor dem Erscheinen der Arbeit der Herren Arons und Rubens angestellten Versuchen, Differenzen gegen das Maxwell'sche Gesetz ergeben und bei Verfolgung der Beobachtungen hatte sich gezeigt, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, dass diese bedingt seien durch die relative Lage des mit Flüssigkeit umgebenen Drahtstückes gegen die Schwingungsknoten und Bäuche. Es erklärte sich dann die Uebereinstimmung der Beobachtungsergebnisse der Herren Arons und Rubens mit Maxwell's Gesetz wahrscheinlich aus dem Umstande, dass die von ihnen untersuchte Strecke der Welle in der Nähe eines Schwingungsknotens gelegen war.

Schon früher<sup>1)</sup> hatte ich nämlich auf eine andere als die bisher beschriebene Weise, durch die von mir sogenannte Methode der Abzweigung, versucht, den Brechungsquotienten electrischer Wellen zu bestimmen und hatte für lange, geradlinig gespannte Drähte und Petroleum die Zahl 1,40 und 1,45 gefunden, mit der die Angabe der Herren Arons und Rubens 1,40 gut übereinstimmt, während mir für Ricinusöl keine zuverlässige Messung gelang. Im Bestreben, die grossen Dimensionen der Versuchsanordnung zu vermeiden,

1) Wied. Ann. 41. p. 435. 1890.

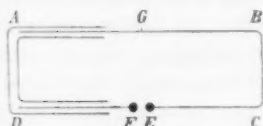
hatte ich dann statt der geradlinigen Drähte Spiralen benutzt und mit ihnen für Petroleum von den obigen nicht sehr abweichende Zahlen erhalten. Die Anwendung solcher Spiralen erschien aber aus theoretischen und praktischen Gründen weniger zuverlässig, und da sich die Methode der Abzweigung in der angewandten Form als nicht genau genug erwies, um die zweite Decimale des Brechungsquotienten sicher zu bestimmen, war ich zu einer Versuchsanordnung übergegangen, die mit der des Hrn. Thomson fast genau übereinstimmte, war dabei aber auf die angedeuteten Abweichungen von dem Maxwell'schen Gesetz gestossen.

Der gegabelte, im Funkenmikrometer endigende Draht war in einer Verticalebene ausgespannt; dem Mikrometer gegenüber in der Mitte des Drahtes befand sich die Zuleitungsstelle der von einem horizontal aufgestellten primären Vibrator erzeugten Schwingungen. Jeder der beiden etwa 1,8 m langen Zweige des gebogenen Drahtes war fast auf seiner ganzen Länge, d. h. in 1,5 m Ausdehnung mit einer Glasröhre umgeben, in die durch seitlich angeschmolzene Röhrchen Flüssigkeit eingefüllt werden konnte. Liess man die eine Röhre mit Luft gefüllt und goss in die andere Petroleum, Toluol oder Schwefelkohlenstoff, so musste man, wie sich unerwarteter Weise ergab, dem durch Luft gehenden Draht bei allen drei Flüssigkeiten stets fast eine genau gleiche Drahtlänge zufügen, um das Funkenminimum zu erhalten. Ebenso zeigte das Mikrometer fast völlig das Minimum der Funken, wenn beide Glasröhren mit zwei verschiedenen der drei Flüssigkeiten gefüllt waren.

Bei diesen Messungen erhielt aber das Funkenmikrometer durch die Verlängerung des einen Drahtzweiges eine unsymmetrische Stellung zur Zuleitungsstelle, und um das zu vermeiden und überhaupt die Längenänderung bequemer vornehmen zu können, wählte man folgende Versuchsanordnung:

Die vertical gestellte primäre Schwingung wurde in einem der drei schon bei der früheren Arbeit benutzten Leiter erzeugt. Leiter *I*, resp. *II* bestand aus zwei dicken Kupferdrähten von je 38, resp. 15 cm Länge, die auf den sich gegenüberstehenden Enden die Entladungskugeln, auf den von einander abge-

wandten Enden Zinkplatten von  $(40 \text{ cm})^2$  Fläche trugen. Leiter III war aus zwei Messingstäben von je 15 cm Länge und 2,5 cm Dicke gebildet, deren sich gegenüber stehende Seiten in den Entladungskugeln endigten. Das horizontal gelegte Drahtrechteck  $ABCD$  bestand



mit seinen zwei Langseiten  $AB$  und  $CD$  und seiner einen Schmalseite  $BC$  aus sehr dickem Messingdraht, die weite Seite  $DA$  war von einer Messingröhre gebildet, die mit zwei umgebogenen Schenkeln unter Reibung auf  $AB$  und

$DF$  verschoben werden konnte. In der Mitte der Langseite  $AB$  lag die Zuleitungsstelle  $G$ , der gegenüber die Seite  $CD$  aufgeschnitten und das Funkenmikrometer eingeschaltet war. Liess man einen Theil des Drahtes zwischen  $GBCE$  durch eine isolirende Flüssigkeit statt durch Luft gehen, so musste die Seite  $AD$  herausgezogen, d. h. das Rechteck verlängert werden, damit im Mikrometer wieder das Funkenminimum auftrat. Wir wollen die doppelte Grösse dieser Verschiebung die Compensationslänge für die betreffende Flüssigkeitssäule nennen. Je grösser diese Compensationslänge ist, eine um so grössere Aenderung der Wellenlänge wird also die Flüssigkeit hervorbringen. Es zeigte sich nun, dass diese Compensationslänge für dieselbe Flüssigkeit verschieden war, je nach der Lage der Drahtstrecke, die durch die Flüssigkeit geführt wurde. Bei  $G$  und  $EF$  lagen bei dieser Anordnung Schwingungsbäuche, ungefähr in der Mitte von  $BC$  ein Knoten. Die Compensationslängen waren am grössten, wenn die in der Nähe des Knotens liegende Drahtstrecke mit Flüssigkeit umgeben wurde und nahmen bei Verschiebung des die Flüssigkeit enthaltenden Gefässes nach den Schwingungsbäuchen hin continuirlich ab. Würde man also mit Hilfe der Compensationslängen die Verhältnisse der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten electrischer Wellen in Luft und Flüssigkeit bestimmen, so erhielte man ganz verschiedene Resultate, je nachdem man die Lage des mit Flüssigkeit umgebenen Drahtstückes zwischen  $G$  und  $E$  wählte.

Der Gedanke lag nahe, dass die Weite des Gefässes, in dem die Flüssigkeit enthalten war, von wesentlichem

Einfluss auf diese Erscheinung wäre; man erhielt aber qualitativ dasselbe Resultat, mochte man Glasröhren von etwa 3,8 cm innerem Durchmesser, oder Holzkästen von 7,5 cm Breite und 9,5 cm Tiefe, oder auch einen Holzkasten von  $(12\text{ cm})^2$  Querschnitt als Gefäss zur Aufnahme der Flüssigkeit benutzen. Dagegen gaben die weiteren Gefässe überhaupt grössere Werthe der Compensationslängen und wandte man ganz enge Glasröhren von einigen Millimetern Durchmesser an, so zeigte sich nur ein sehr geringer Einfluss der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit auf das Fortschreiten der Welle. Es wird deshalb zur Messung der Fortpflanzung electrischer Wellen in Dielectricis nöthig sein, dass die am Draht entlang sich bewegende Welle nicht auf einen zu kleinen Raum zu ihrer Ausbreitung in dem Medium beschränkt ist. Ersetzte man die Holz- oder Glasgefässe durch Metallkästen oder Röhren, so änderte sich die Erscheinung nicht.

Vielleicht aber war dies unerwartete Ergebniss durch die Versuchsanordnung bedingt; deshalb prüfte man dasselbe noch nach der Methode des Hrn. Lecher.<sup>1)</sup> Den Platten des primären Leitersystems von  $(40\text{ cm})^2$  Fläche standen zwei gleich grosse gegenüber, von denen aus die 11 m langen Drähte geradlinig in einem Abstände von 10 cm voneinander ausgespannt und an ihren Enden verbunden waren. Man suchte zuerst zwei Stellen der Drähte auf, die gleichzeitig überbrückt die Geissler'sche Röhre hell aufleuchten liessen. Zwischen diesen zwei Brücken wurden die zur Aufnahme der Flüssigkeiten bestimmten zwei Gefässe über die Drähte geschoben und dann der Abstand der beiden Brücken gemessen, wenn die Gefässe mit Flüssigkeiten gefüllt waren. Bei dieser Anordnung findet sich ein Schwingungsbauch in jeder Brücke, ein Knoten auf der Mitte jedes der zwei Drähte zwischen den Brücken. Auch hier zeigte sich, dass die Flüssigkeit den grössten Einfluss auf die Aenderung der Wellenlänge ausübte, wenn sie Strecken der Drähte umgab, die in der Nähe der Schwingungsknoten lagen. Es musste nämlich der Abstand der Brücken um so kleiner gemacht werden, sollte die Geissler'sche Röhre noch hell leuchten, je mehr

1) Lecher, Wied. Ann. 41. p. 850. 1890.



man die Röhren mit Flüssigkeit von den Bäuchen nach den Knoten hin verschob, d. h. die Welle schien bei einer solchen Verschiebung immer kürzer zu werden.

Als Beispiele mögen folgende zwei mit Toluol angestellte Beobachtungen dienen, bei denen die Lagen der Brücken auf mindestens 3 cm genau sich bestimmen liessen. Die primäre Schwingung wurde zwischen den Leitern hervorgerufen, die in Zinkplatten von  $(40 \text{ cm})^2$  Fläche endigten.

Länge der Flüssigkeitssäule in den Glasröhren  $= 0,375 \text{ m}$ .

Innerer Durchmesser der Glasröhren etwa  $= 0,034 \text{ m}$ .

Abstand der zwei Brücken, als sich Luft in den Röhren befand  $= 6,95 \text{ m}$ .

Als die Röhren mit Toluol gefüllt waren ergab sich:

Abstand der Röhrenmitte von der ersten Brücke in Metern	0,29	1,26	2,48	3,58	4,68	5,78	6,59
Abstand der zweiten Brücke von der ersten Brücke in Metern	6,93	6,90	6,70	6,77	6,83	6,90	6,93

Länge der Flüssigkeitssäule in den Glasröhren  $= 1,50 \text{ m}$ .

Innerer Durchmesser der Glasröhren etwa  $= 0,031 \text{ m}$ .

Abstand der Röhrenmitte von der ersten Brücke in Metern	0,85	1,95	2,87	3,98	5,26	5,75
Abstand der zweiten Brücke von der ersten Brücke in Metern	6,77	6,58	6,44	6,48	6,73	6,77

Berechnet man hiernach aus den Zahlen des ersten Beispiels den Brechungsquotienten für Toluol, so erhält man für die den Schwingungsbäuchen nächsten Lagen der mit Toluol gefüllten Röhren 1,06, während die den Knoten nahen Lagen 1,48 ergeben. Die Zahlen des anderen Beispiels ergeben endlich als grössten Werth des Brechungsquotienten etwa 1,3.

Es erscheint sonach nicht möglich, auf die angegebene Art die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in Luft und verschiedenen Dielectricis zu vergleichen, und es wird zur Bestimmung dieses Verhältnisses wohl nöthig sein, die Wellen ihrer ganzen Länge nach in den verschiedenen Medien verlaufen zu lassen, wie das z. B. die Methode der Abzweigung gestattet. — Ueber solche Messungen und einige Folgerungen aus der im Vorstehenden beschriebenen Erscheinung hoffe ich in einer nächsten Mittheilung berichten zu können.

Tübingen, Physikal. Inst., August 1891.

IX. *Ein absolutes Electrodynamometer  
für stärkere Ströme;  
von Adolf Heydweiller.*

1. Einleitung.

Von den bisher bekannten Electrodynamometern, welche zur absoluten Strommessung und damit als Normalinstrumente zur Aichung dienen können, hat sich noch keines allgemeiner eingebürgert. Sie leiden meist an langsamer Einstellung und zu umständlicher Handhabung — namentlich gegenüber der in dieser Beziehung so einfachen Tangentenbussole — ferner an Schwierigkeit der Stromzuleitung und Störungen durch Stromwärme, wenn man sich nicht auf schwächere Ströme beschränkt.<sup>1)</sup> Auf der anderen Seite bieten sie gegenüber den electromagnetischen Strommessungen so viele Vorzüge — die Unabhängigkeit von äusseren magnetischen und Wärmeeinflüssen, die Constanz ihres Reductionsfactors und die hohe, verhältnissmässig leicht zu erreichende Genauigkeit, dass der Versuch einer instrumentellen Vereinfachung der electrodynamischen Methode lohnend erscheint.

Ich habe daher unter Benutzung der von Lord Rayleigh<sup>2)</sup> angegebenen Anordnung der Rollen ein Electrodynamometer hergestellt, bei dem die obigen Uebelstände fast ganz vermieden sind; dasselbe ist zur Messung stärkerer Ströme (über 0,5 Am.) geeignet und zwar mit einer Genauigkeit von  $\frac{1}{1000}$  und gibt der Tangentenbussole in Bezug auf Einfachheit der Handhabung nicht viel nach.

Der Beschreibung desselben soll eine Besprechung der günstigsten Bedingungen für die Herstellung der Lord Rayleigh'schen Stromwage vorausgehen.

1) Vgl. den Bericht über „die Thätigkeit der physikalisch-technischen Reichsanstalt bis Ende 1890“ p. 5.

2) Lord Rayleigh u. Sidgwick, Phil. Trans. 175. (2) p. 411. 1884.

## 2. Die Stromwage nach Lord Rayleigh.

Lord Rayleigh's Stromwage zeichnet sich vor allen anderen Formen (von Cazin, H. v. Helmholtz, Joule, Maxwell, Mascart, Pellat) dadurch aus, dass sie keiner geometrischen Ausmessung von Drahtspulen bedarf, sondern nur einer galvanischen Vergleichung von solchen.<sup>1)</sup> Die Unzuverlässigkeit jener, sofern die Windungsquerschnitte der Rollen erhebliche Dimensionen besitzen, ist aber schon wiederholt betont und mit Beispielen belegt worden.<sup>2)</sup>

Die Theorie der Rayleigh'schen Anordnung ist kurz folgende. Zwei conaxiale, parallele, vom Strom  $i$  durchflossene Drahtkreise von den Halbmessern  $a$  und  $A > a$  üben im Abstände  $b$  ihrer Ebenen eine Kraftwirkung aufeinander aus, die nach Maxwell<sup>3)</sup> ist:

$$(1) \quad f \cdot i^2 = \pi \frac{b\mu}{\sqrt{Aa}} \left\{ 2F - \frac{2-\mu^2}{1-\mu^2} E \right\} i^2,$$

wenn  $F$  und  $E$  die vollständigen elliptischen Integrale 1. und 2. Gattung mit dem Modul  $\mu$  bezeichnen und

$$\mu = 2 \sqrt{\frac{Aa}{(A+a)^2 + b^2}}$$

gesetzt wird.

Ersetzt man die Kreise durch Drahtspulen mit den Windungszahlen  $n$  und  $N$ , so ist noch der Factor:

$$(1_a) \quad nN(1 + \vartheta)$$

hinzuzufügen, worin  $\vartheta$  eine Correction wegen der Windungsquerschnitte der Rollen bedeutet;  $a$  und  $A$  sind dann die mittleren Halbmesser.

$f$  ist, wie man sieht, nur von den beiden Grössen  $a/A$  und  $b/A$  abhängig. Bringt man die beiden Drahtkreise oder

1) Dies gilt namentlich auch gegenüber der von Hrn. Pellat vorgeschlagenen Stromwage (Journ. de phys. (2) 6. p. 175. 1887), die der Erfinder dem electricischen Congress in Paris 1889 als Normalinstrument empfahl. Auffallenderweise wird weder in Hrn. Pellat's Bericht noch in den Verhandlungen des Congresses die Rayleigh'sche Stromwage erwähnt.

2) Vgl. Heydweiller, Wied. Ann. 41. p. 876. 1890.

3) Maxwell, Electr. and Magn. § 702. Ausführliche Tabellen zur Berechnung dieses Ausdruckes finden sich bei Rayleigh u. Sidgwick l. c. p. 459.

Rollen in eine solche Entfernung, dass die Kraftwirkung ein Maximum oder  $\partial f / \partial b = 0$  ist, so ist, wie Lord Rayleigh gezeigt hat,  $f$  nur Function von  $a/A$ ; es ist mithin in diesem Fall auch  $b/A$  eine Function von  $a/A$  und zwar ergibt sich, wenn man den bezüglichen Werth von  $b$  mit  $B$  bezeichnet, durch Entwicklung nach Potenzen von  $a/A$ :

$$(2) \quad \frac{B}{A} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{9}{10} \frac{a^2}{A^2} - \frac{1}{8} \frac{a^4}{A^4} \right\},$$

wobei die 6. und höhere Potenzen von  $a/A$  vernachlässigt sind.

Zur Bestimmung der Kraftwirkung ist also eine genaue Kenntniss nur des Verhältnisses der Halbmesser  $a/A$  erforderlich.

Dieselbe ist durch galvanische Vergleichung leicht zu erreichen. Man stelle die Rollen concentrisch mit ihren Windungsebenen in der Meridianebene auf und lasse den gleichen Strom in beiden abwechselnd im gleichen und im entgegengesetzten Sinne auf eine in ihrem Mittelpunkt hängende kleine Magnetnadel wirken; die entsprechenden Ablenkungen derselben seien  $\varphi$  und  $\varphi'$ , dann ist:

$$\frac{a}{A} = \frac{n}{N} \frac{\operatorname{tg} \varphi + \operatorname{tg} \varphi'}{\operatorname{tg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi'} (1 + \eta + \zeta),$$

$$\text{wo:} \quad \eta = \frac{1}{12} \left( \frac{h^2}{a^2} - \frac{H^2}{A^2} \right) - \frac{1}{8} \left( \frac{k^2}{a^2} - \frac{K^2}{A^2} \right)$$

eine Correction wegen der radialen Höhen,  $h$  und  $H$ , und der axialen Breiten,  $k$  und  $K$ , der Windungsquerschnitte, und:

$$\zeta = \frac{3\lambda^2}{16} \left\{ \frac{1}{a^2} - \frac{1}{A^2} \right\}$$

eine andere wegen des Polabstandes  $\lambda$  der Magnetnadel ist.

Sehr genau wird diese Methode, wenn man möglichst genau:

$$(3) \quad \frac{n}{N} = \frac{a}{A} \text{ macht}^1), \text{ dann wird:}$$

$$\frac{\operatorname{tg} \varphi'}{\operatorname{tg} \varphi} = \varepsilon \text{ eine kleine Grösse, und:}$$

$$(4) \quad \frac{a}{A} = \frac{n}{N} \left\{ 1 + 2\varepsilon + 2\varepsilon^2 + \eta + \zeta \right\}.$$

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 35. p. 739. 1888. Münch. Abb. 16. p. 690. 1888.

Die Orientierungsfehler bei der Aufstellung der Rollen sind klein und leicht zu vermeiden.

Erheblichere Fehler bei der Berechnung der Kraftwirkung können noch von Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Dimensionen der Windungsquerschnitte herrühren. Man kann mit denselben nicht wohl unter eine gewisse Grenze gehen, da man für schwache Ströme die Windungszahl nicht zu klein und für starke der Erwärmung halber den Draht nicht zu dünn wählen darf. Indessen kann man auch hier durch geeignete Anordnung den Einfluss der Fehler verringern.

Die Correction  $\vartheta$  in dem Factor (1<sub>a</sub>) ist nach Maxwell<sup>1)</sup> zu setzen:

$$(5) \quad \left\{ \begin{aligned} \vartheta = & \frac{1}{24f} \left\{ h^2 \frac{\partial^2 f}{\partial a^2} + H^2 \frac{\partial^2 f}{\partial A^2} + (h^2 + K^2) \frac{\partial^2 f}{\partial b^2} \right\} \\ & + \frac{1}{1920f} \left\{ h^4 \frac{\partial^4 f}{\partial a^4} + H^4 \frac{\partial^4 f}{\partial A^4} + (h^4 + K^4) \frac{\partial^4 f}{\partial b^4} \right\} \\ & + \frac{1}{576f} \left\{ h^2 H^2 \frac{\partial^4 f}{\partial a^2 \partial A^2} + h^2 (h^2 + K^2) \frac{\partial^4 f}{\partial a^2 \partial b^2} \right. \\ & \left. + H^2 (h^2 + K^2) \frac{\partial^4 f}{\partial A^2 \partial b^2} + h^2 K^2 \frac{\partial^4 f}{\partial b^4} \right\} + \dots \end{aligned} \right.$$

Wenn man dafür sorgt, dass das erste Glied nicht ungeeignet gross wird, wird man die folgenden fast immer vernachlässigen können. Das erste Glied<sup>2)</sup> verschwindet aber für  $b = B$ , d. h. für die Maximallage der Kraftwirkung, falls man die Rollen geometrisch ähnlich und mit quadratischen Querschnitten herstellt, d. h.:

$$(6) \quad \frac{h}{a} = \frac{H}{A} = \frac{k}{a} = \frac{K}{A} \text{ macht.}$$

In diesem Fall wird nämlich  $\vartheta$  bei Vernachlässigung weiterer Glieder:

$$\vartheta = \frac{1}{24f} \frac{h^2}{a^2} \left\{ a^2 \frac{\partial^2 f}{\partial a^2} + A^2 \frac{\partial^2 f}{\partial A^2} + (a^2 + A^2) \frac{\partial^2 f}{\partial b^2} \right\}.$$

Die Function  $f$  genügt aber, wie sich durch directe Verification nachweisen lässt, der Differentialgleichung:

$$a^2 \frac{\partial^2 f}{\partial a^2} + A^2 \frac{\partial^2 f}{\partial A^2} + (a^2 + A^2) \frac{\partial^2 f}{\partial b^2} = -b \frac{\partial f}{\partial b}.$$

1) Maxwell, l. c. § 690.

2) Bezüglich der Berechnung desselben vgl. J. Fröhlich, Wied. Ann. 22. p. 117. 1884 und Rayleigh u. Sidgwick l. c. p. 426.

Für  $b = B$  ist nun die rechte Seite dieser Differentialgleichung null, folglich verschwindet auch das erste Glied von  $\vartheta$  in diesem Falle.

Man erreicht dadurch, dass alle bei der Ausmessung der Höhe und Breite der Windungsquerschnitte in demselben Sinne begangenen Fehler, von der Bespinnung der Drähte oder der Ungleichheit der Oberfläche der Windungslagen herrührend, sich herausheben, zumal da auch das Correctionsglied  $\eta$  bei der galvanischen Vergleichung der Halbmesser in (4) bei Erfüllung der Bedingung (6) ebenfalls verschwindet.

Führt man den Werth von  $a/A$  aus (4), wie er durch die galvanische Vergleichung festgestellt wird, in (1) ein, und zieht die von der Ausdehnung der Windungsquerschnitte herrührenden Correctionen  $\vartheta$  und  $\eta$  zusammen, so erhält man, bei Anwendung von Reihenentwicklung und Vernachlässigung von Gliedern mit  $n^4/N^4$  und von  $h^4/a^4$  etc. den Correctionsfactor:

$$(7) \quad 1 + \left( \frac{h^2}{a^2} - \frac{k^2}{a^2} \right) \left( \frac{1}{4} + \frac{3}{8} \frac{n^2}{N^2} \right) + \left( \frac{H^2}{A^2} - \frac{K^2}{A^2} \right) \left( \frac{1}{60} + \frac{18}{125} \frac{n^2}{N^2} \right).$$

Man sieht also, dass die Gesammtcorrection auch schon bei quadratischen Querschnitten, also wenn nur:

$$(8) \quad \frac{h}{a} = \frac{k}{a} \quad \text{und} \quad \frac{H}{A} = \frac{K}{A}$$

ist, von höherer Ordnung wird, dass ferner der absolute Betrag der Correction bei der grösseren Rolle sehr gering ist, dass hingegen die Wickelung der kleineren Rolle sehr sorgfältig und regelmässig sein muss — wenn man nicht ihren Radius sehr gross nehmen will, was wegen der Gewichtsvermehrung und dadurch bedingter Fehler nicht rathsam ist — damit die Fehler in den Querschnittsbestimmungen keinen zu grossen Betrag erreichen. Wie man dieser Bedingung in sehr vollkommener Weise genügen kann, wird weiter unten mitgetheilt.

Im Uebrigen wird man die kleinere, an die Wage zu hängende Rolle möglichst leicht machen und zur Erzielung möglichst grosser Kraftwirkung mit Lord Rayleigh je eine grössere Rolle ober- und unterhalb der kleineren, in dem Abstände  $2B$  voneinander anbringen, die Gewichtsdiffereuz

beim Commutiren des Stromes in denselben bestimmen und womöglich je ein solches Rollensystem an jedem der beiden Wagebalken anbringen.

Ferner empfiehlt es sich aus verschiedenen Gründen, die Rollen sämmtlich bifilar zu wickeln und die Einrichtung so zu treffen, dass man die beiden Drähte auf jeder Rolle sowohl nebeneinander als hintereinander verbinden kann. Erstens hat man dadurch ein sehr bequemes und jederzeit anwendbares Mittel, die Isolirung zu prüfen, auf die sehr viel ankommt; zweitens kann man dieselbe Wage für doppelt so starke Ströme verwenden, als bei unifilarer Wickelung, ohne Störungen durch zu starke Erwärmung, da man den Widerstand auf ein Viertel verkleinern kann; drittens kann man aber auch, ohne den Vortheil der oben angegebenen galvanischen Vergleichung zu verlieren, eine grössere Windungszahl auf die grossen Rollen bringen und die kleine dadurch erleichtern, ohne an Wirkung zu verlieren. Bringt man nämlich auf die grossen Rollen doppelt so viel Windungen, als dem Verhältniss (3) entspricht, so kann man die Windungen der kleinen Rolle hintereinander geschaltet mit denen der grossen nebeneinander in der angeführten Weise vergleichen. Man kann dann also die Bedingung (3) auch ersetzen durch:

$$(9) \quad \frac{n}{N} = \frac{a}{2A}.$$

Bei der Herstellung der Rollen wird man also zweckmässig die Bedingungen (8) und (9), (oder (3)), zu erfüllen suchen und ausserdem darauf achten, dass das Correctionsglied (7) nicht unzulässig gross werde.

Vor mehreren Jahren habe ich eine solche Stromwage ausgeführt<sup>1)</sup> auf Veranlassung von Hrn. F. Kohlrausch, dem ich werthvolle Winke bezüglich der Construction verdanke; sie ist für Ströme von 0,2 Amp. aufwärts und auf eine Genauigkeit von  $\frac{1}{1000}$  berechnet und erreicht dieselbe auch, wie durch Vergleich mit einer Tangentenbussole festgestellt wurde. Es dürfte nicht allzuschwer halten, sie bei Vergrösserung der hier sehr mässigen Durchmesser der

1) A. Heydweiller, Vergleichende absolute Strommessungen etc. Dissertation, Würzburg 1886.



Rollen selbst auf  $\frac{1}{10000}$  zu steigern, eine Genauigkeit, die bei der Bestimmung der Horizontalintensität des Erdmagnetismus kaum zu erreichen ist.<sup>1)</sup>

Die Rollen sind mit Draht von 0,094 cm, bzw. 0,147 cm Dicke (mit Seidebespinnung) bifilar bewickelt und haben folgende Verhältnisse:

$2a = 12,01$  cm,  $n = 138$  in 12 Lagen,

$h = 1,026$  „,  $k = 1,055$  für die kleine Rolle,

$2A = 26,99$  „,  $N_1 = 296$ ,  $N_2 = 292$  in 18 Lagen,

$H = 2,58$  und  $2,59$  cm,  $K = 2,51$  und  $2,46$  cm für die grossen; das Gewicht der ersteren beträgt etwa 300 g, ihr Gesamtwiderstand 1,8 Ohm, der der letzteren je 3,2 Ohm.

Die galvanische Vergleichung ergab:

$$\frac{a}{A} = 0,44478 \text{ bzw. } 0,44477;$$

die Entfernung der festen Rollen für die Maximalwirkung berechnet sich hiernach:

$$2B = 11,026 \text{ cm,}$$

und die Kraftwirkung des Stromes  $i$  in den Rollen bei Hintereinanderschaltung der Windungen:

$$n(N_1 + N_2)f \cdot i^2 = 325170 i^2 \text{ g cm sec}^{-2},$$

was für die Stromstärke 0,55 Amp. nahezu die Anziehung von einem Grammgewicht ergibt.

### 3. Verwendung von Bandspulen.

Es ist oben auf die Nothwendigkeit einer regelmässigen Wicklung der kleinen Rolle und auf den grossen Einfluss von Fehlern in der Bestimmung der Dimensionen des Windungsquerschnitts derselben hingewiesen worden. Ich habe daher versucht, die Drahtspule, bei der die Seidebespinnung und die unregelmässige Begrenzung des Windungsquerschnittes die genaue Ausmessung desselben sehr erschwert, durch eine Bandspule zu ersetzen, wie solche von Buff<sup>2)</sup> vielfach angewandt worden sind. Dieselben haben vor den Drahtspulen eine Reihe von Vorzügen: gleichmässige Wicklung, geringste

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 737. 1882; 27. p. 1. 1886 u. F. Lippich, Wien. Ber. 98. II. p. 188. 1889.

2) Buff, Pogg. Ann. 134. p. 481. 1868.

Abweichung der einzelnen Windungen von der Kreisgestalt, regelmässige Begrenzung des Windungsquerschnittes und gleichmässige Ausfüllung desselben durch den Strom, vollkommenste Prüfung der Isolirung, falls man zwei Bänder mit und übereinander aufwickelt; endlich kann man auch die Fassung aus Metall und doch ausserordentlich leicht herstellen, da die Spule in sich die nöthige Festigkeit besitzt.

Um eine solche zu den vorerwähnten festen Rollen passende Spule anzufertigen, bedurfte ich eines Kupferbandes von nur 0,005 cm Dicke. Proben, welche die Herren Basse und Selve in Altena und F. A. Hesse und Söhne in Heddernheim herzustellen die Freundlichkeit hatten, fielen leider nicht ganz befriedigend aus, da die Ränder nicht glatt waren. Ich habe daher vorläufig solches Band durch Ausschneiden von Streifen aus Schablonenblech und Aneinanderlöthen derselben hergestellt.<sup>1)</sup> Die Isolirung wird durch etwas breitere Streifen feinsten paraffinirten Papiers<sup>2)</sup> besorgt. Das Paraffin, das bei längerem Durchgang stärkerer Ströme weich wird, wäre besser durch eine härtere Isolirmasse, etwa Chatterton Compound, zu ersetzen. Die doppelt auf eine leichte Messingfassung aufgewundene Bandspule besteht aus zweimal 41 Windungen ( $n = 82$ ), hat einen mittleren Durchmesser  $2a = 15,482$  cm, eine radiale Höhe  $h = 0,998$  cm, und eine axiale Breite  $k = 0,702$  cm; ihr Gewicht ist etwa 170 g und ihr Gesamtwiderstand etwa 2 Ohm. Sie ergibt mit den vorerwähnten grösseren Rollen zusammen in der Maximallage, für welche  $2B = 9,316$  cm ist, eine Kraftwirkung:

$$n(N_1 + N_2)fi^2 = 372320i^2 [g \text{ cm sec}^{-2}].$$

#### 4. Die Stromzuleitung.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet bei allen Electrodynamometern die Stromzuleitung zu der beweglichen Rolle. Die

1) Seitdem erfuhr ich durch Hrn. Dr. Kreichgauer, dass die physikalisch-technische Reichsanstalt derartiges Band von den Herren Sy und Wagner in Berlin hat anfertigen lassen.

2) Papier ist meist eisenhaltig; das hier verwandte, feinstes sogenannte transatlantische Briefpapier, zeigte keinen merklichen Magnetismus.

geringste innere Reibung und elastische Kraft besitzen wohl dünne Metallstreifen (Blattgold, Stanniol), wie sie Hr. H. von Helmholtz zuerst angewandt hat; dagegen besitzen dieselben eine sehr geringe Festigkeit, was bei der Handhabung unbequem werden kann. Eine hinreichend feste, zuverlässige und doch noch leicht bewegliche Stromzuleitung, welche selbst durch starke Ströme nur mässig erwärmt wird, habe ich in der Weise hergestellt, dass an zwei Kupferdrähte als Electroden ein Stanniolstreifen von etwa 0,8 cm Breite und 13 cm Länge festgelöthet wurde und ferner auf jeder Seite desselben je ein sehr dünner, weicher Messingdraht (0,006 cm Dicke), wodurch das Zerreißen des wenig längeren Stanniolstreifens verhindert wird. Zwei solche Zuleitungen verringern die Empfindlichkeit einer leichteren Oertling'schen Wage von 100 g Maximalbelastung von 1 p. auf 1 mg auf etwa die Hälfte; die Stanniolstreifen ohne die Messingdrähte bewirken keine merkliche Veränderung der Empfindlichkeit, sodass man sie auch noch bedeutend verbreitern könnte.

##### 5. Princip des neuen Electrodynamometers.

Die mit der Anwendung der Wage verbundenen Missstände vermeidet man durch folgende Anordnung. Unter Beibehaltung der gegenseitigen Lage der Rollen stelle man ihre Windungsebenen vertical und hänge die kleinere um eine oberhalb in ihrer mittleren Windungsebene liegende horizontale Axe drehbar auf. Beim Stroindurchgang ertheilt ihr dann die electrodynamische Kraft ein Drehungsmoment um diese Axe, das dem Product aus jener Kraft in den senkrechten Abstand des Rollenmittelpunktes von der Drehungsaxe gleich ist; sie wird dadurch um einen gewissen Winkel aus der Gleichgewichtslage abgelenkt, bis dem erwähnten Drehungsmoment das entgegenwirkende Drehungsmoment der Schwerkraft das Gleichgewicht hält.

Bezeichnen  $\varphi$  den Drehungswinkel der Rolle,  $m$  ihr Gewicht,  $l$  den Abstand ihres Mittelpunktes von der Drehungsaxe,  $g$  die Beschleunigung der Schwerkraft, so ist — von Correctionen vorläufig abgesehen — für kleine Werthe von  $\varphi$ :

$$i^2 \cdot f \cdot n (N_1 + N_2) \cdot l = g \cdot m \cdot l \cdot \sin \varphi, \text{ mithin:}$$

$$(10) \quad i^2 = \frac{g \cdot m}{f \cdot n (N_1 + N_2)} \sin \varphi.$$

Da die Rolle bei der Verschiebung sich aus der Lage der Maximalwirkung entfernt, so werden gewisse mit  $\varphi$  wachsende Correctionen erforderlich. Um diese innerhalb der Grenzen zu halten, welche durch die zu erreichende Genauigkeit gegeben sind, darf  $\varphi$  eine bestimmte Grösse nicht überschreiten. Man erreicht dies für stärkere Ströme, indem man mit der Drehungsaxe einen leichten, zu ihr senkrecht stehenden, horizontalen Wagebalken verbindet und grössere Ablenkungen durch aufgesetzte Reitergewichte compensirt. Ist  $m'$  ein solches am Hebelarm  $l'$  wirkendes Reitergewicht, so erhält man die Stromstärke aus der Gleichung:

$$i^2 f \cdot n (N_1 + N_2) l = g m l \sin \varphi + g m' l' \cos \varphi.$$

Die Grösse  $m' l'$  braucht nicht direct gemessen zu werden, sondern lässt sich auf die Grösse  $m \cdot l$  zurückführen. Erhält nämlich  $\varphi$  für  $i = 0$  den Werth  $-\psi$ , so hat man:

$$m' l' = m \cdot l \cdot \operatorname{tg} \psi.$$

Man braucht also nur die Ablenkung  $\psi$  zu beobachten, die das Reitergewicht allein ohne Strom bewirkt, und hat dann:

$$i^2 \cdot f \cdot n (N_1 + N_2) l = g m l \{ \sin \varphi + \operatorname{tg} \psi \cos \varphi \},$$

woraus folgt:

$$(11) \quad i^2 = \frac{g \cdot m}{f \cdot n (N_1 + N_2)} \{ \sin \varphi + \operatorname{tg} \psi \cos \varphi \}.$$

Bei bifilarer Wickelung der Rollen genügen vier Reitergewichte, um die Stromstärke im Verhältniss 1:8 verändern und doch die Ausschläge genügend klein halten zu können. Durch Einschliessen der beweglichen Rolle in einen Schutzkasten und Anbringung von leichten Oelpapierschirmen kann man eine ausreichende Luftdämpfung erzielen.

Die Stromzuleitung kann zur Drehungsaxe und durch die Aufhängung zur Rolle geführt werden; das von ihr herrührende Drehungsmoment ist dann verschwindend klein.

Der störende Einfluss verticaler, durch Stromwärme verursachter Luftströmungen ist gleichfalls möglichst herabgesetzt. Gewichtsänderungen der beweglichen Rolle um einige Centigramme beeinflussen die Strommessung kaum merklich.

Die Mängel der Stromwage sind also bei dieser Anordnung zum grossen Theil beseitigt, und an Genauigkeit ist, wie weiter unten gezeigt wird, nicht viel eingebüsst worden.

#### 6. Correctionen.

An dem in (11) gegebenen Ausdruck für  $i^2$  sind noch verschiedene Correctionen anzubringen.

a) Dimensionen der Windungsquerschnitte. Die Correction wegen der Ausdehnung der Windungsquerschnitte der Rollen ist im zweiten Abschnitte bereits besprochen und durch Gl. (5) angegeben; anstatt  $f$  ist in (11) einzusetzen:  $f(1 + \vartheta)$ .

b) Unsymmetrie der kleinen Rolle. Im vorigen Abschnitte ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht worden, dass die Angriffspunkte der Resultirenden der Schwerkraft einerseits und der electrodynamischen Kräfte andererseits im Mittelpunkt der beweglichen Rolle, oder doch wenigstens auf derselben Horizontalen lägen. Diese Bedingung lässt sich bei sorgfältiger Herstellung sehr nahe erfüllen und ausserdem mit hinreichender Genauigkeit prüfen, wenn man dafür sorgt, dass die Rolle um  $180^\circ$  um eine horizontale Axe drehbar ist, sodass man die obere Hälfte mit der unteren vertauschen kann. Zu diesem Behufe misst man ohne Anwendung von Reitergewichten den gleichen Strom, dessen Constanz mittelst eines Hülfsinstrumentes festzustellen ist, bei beiden Lagen der kleinen Rolle; sind die erhaltenen Ausschläge nicht ganz gleich, sondern etwa  $\varphi_1$  und  $\varphi_1 + \delta$ , wo  $\delta$  jedenfalls eine kleine Grösse ist, so hat man bei der ersten Stellung der Rolle den Ausdruck für  $i^2$  zu multipliciren mit  $1 + (\delta/2 \operatorname{tg} \varphi_1)$ , den für  $i$  mit  $1 + (\delta/4 \operatorname{tg} \varphi_1)$ .

c) Bewegliche Theile des Apparates. Bisher ist nur das von der Schwerkraft auf die bewegliche Rolle selbst ausgeübte Drehungsmoment in Rechnung gesetzt worden; es kommen aber noch andere mit derselben verbundene bewegliche Theile in Betracht. Zu dem Gewicht  $m$  der Rolle selbst ist zunächst noch das der Dämpferschirme  $\mu$  hinzuzufügen, die möglichst leicht und in Bezug auf den horizontalen Durchmesser der Rolle symmetrisch gearbeitet sein müssen. So-

dann ist die Aufhängung zu berücksichtigen. Von den seitlichen Verbindungsstücken zwischen Rolle und Drehungsaxe kann mit genügender Genauigkeit das halbe Gewicht  $\mu'$  zu  $m$  addirt werden, falls sie möglichst leicht und möglichst symmetrisch in Bezug auf die Mitte zwischen Drehungsaxe und horizontalem Rollendurchmesser hergestellt sind. Den oberen Theil der Aufhängung, der die Drehungsaxe enthält, mit dem Wagebalken wird man ebenfalls möglichst leicht machen und so einzurichten haben, dass die Drehungsaxe durch seinen Schwerpunkt geht; ebenso muss der Schwerpunkt der aufzusetzenden Reitergewichte bei nicht abgelenkter Rolle in der durch die Drehungsaxe gelegten Horizontalebene liegen. — Alle diese Bedingungen kann man mit hinreichender Genauigkeit erfüllen, wenn der Abstand  $l$  zwischen der Drehungsaxe und dem horizontalen Rollendurchmesser nicht zu klein gewählt wird. Man hat dann anstatt  $m$  in Gl. (11) einzusetzen  $m_1 = m + \mu + \frac{1}{2}\mu'$ .

d) Heraustreten der beweglichen Rolle aus der Lage der Maximalwirkung. Bei der Ablenkung der beweglichen Rolle um den kleinen Winkel  $\varphi$  entfernt sich dieselbe aus der Lage der Maximalwirkung, und es sind an dem Kraftausdrucke (1) entsprechende Correctionen anzubringen. Wir benutzen zur Berechnung derselben die von Maxwell<sup>1)</sup> angegebene Reihenentwicklung für das Potential  $M$  zweier Stromkreise aufeinander, und bezeichnen mit  $\beta$  den auf der Axe des kleinen Kreises gemessenen Abstand seines Mittelpunktes vom Schnittpunkt der Axen beider Kreise; der Abstand des Mittelpunktes des grossen Kreises von demselben Schnittpunkt ist dann bei unserer Anordnung  $B - \beta$ , wobei:

$$\beta = l \sin \frac{\varphi}{2} \quad \text{oder auch, für hinreichend kleines } \varphi:$$

$$\beta = \frac{l}{2} \sin \varphi \quad \text{ist.}$$

Die senkrecht zum kleinen Kreise wirkende Kraftcomponente ist für die Stromstärke 1  $\partial M / \partial \beta$ . Entwickeln wir dieselbe nach Potenzen von  $\sin \varphi$ , so treten, da  $M$  für  $\varphi = 0$  ein Maximum ist, nur Glieder vom zweiten und höheren

1) Maxwell, Electr. and Magn. 2. Art. 697a. 1881.

Grade auf. Ausserdem fallen bei der Anordnung des kleinen Kreises zwischen zwei grösseren mit entgegengesetzter Stromrichtung die Glieder mit ungeraden Potenzen von  $\sin \varphi$  aus dem gesamten Kraftausdruck heraus, da  $q$  für die beiden grossen Kreise immer verschiedenes Vorzeichen hat, und wir erhalten bei Vernachlässigung von  $\sin^4 \varphi$  für die Kraftcomponente den Werth:

$$\frac{\partial M}{\partial \beta} = PS_1 - PS_2 l^2 \sin^2 \varphi - PS_3 \sin^2 \varphi,$$

wenn zur Abkürzung folgende Bezeichnungen eingeführt werden:

$$P = 6\pi^2 \frac{a^2 A^2 B}{(A^2 + B^2)^{5/2}},$$

$$S_1 = 1 + \frac{3}{8} a^2 q + \frac{33}{64} a^4 r + \dots,$$

$$S_2 = \frac{3}{8} \{ q + \frac{3}{8} a^2 r + \frac{33}{64} a^4 s + \dots \},$$

$$S_3 = \frac{3}{8} + \frac{33}{64} a^2 q + \frac{33}{64} a^4 r + \frac{33}{64} a^6 s + \dots,$$

$$q = \frac{3A^2 - 4B^2}{(A^2 + B^2)^2}, \quad r = \frac{5A^4 + 8B^4 - 20A^2 B^2}{(A^2 + B^2)^4},$$

$$s = \frac{35A^4(A^2 - 8B^2) + 16B^4(21A^2 - 4B^2)}{(A^2 + B^2)^6}.$$

Im allgemeinen convergiren die Reihen  $S_1, S_2, S_3$  ziemlich langsam; indessen lassen sich die beiden ersten Glieder in der Gleichung für  $\partial M / \partial \beta$  durch geschlossene Ausdrücke ersetzen.

Das erste Glied  $PS_1$  ist nämlich die Kraftwirkung für  $q = 0$ , d. h. in der Maximallage, und diese ist gleich dem Ausdrucke (1) für  $i = 1$  und  $b = B$ .

Das zweite Glied  $-PS_2 l^2 \sin^2 \varphi$  ist die Correction für eine Parallelverschiebung des kleinen Kreises längs seiner Axe, um die Grösse  $2\beta$  (für welche  $l = \infty$ ,  $q = 0$ ,  $l \sin \varphi = 2\beta$ ) und diese ist auch:

$$\frac{4\beta^2}{1.2} \frac{\partial^2 f(B)}{\partial \beta^2} = \frac{f(B + 2\beta) + f(B - 2\beta) - 2f(B)}{8\beta^2} \cdot l^2 \sin^2 \varphi,$$

wo  $f$  die durch Gl. (1) definirte Function von  $b$  ist.

Das von der Kraft  $\partial M / \partial \beta$  herrührende Drehungsmoment, das die beiden festen Rollen mit den Windungszahlen  $N_1$  und  $N_2$  auf die bewegliche mit der Windungszahl  $n$  ausüben, ist daher für die Stromstärke  $i$ :



$$i^2 n (N_1 + N_2) \frac{\partial M}{\partial \beta} \cdot l$$

$$= i^2 n (N_1 + N_2) l f(B) \left\{ 1 + \frac{f(B+2\beta) + f(B-2\beta) - 2f(B)}{8\beta^2 \cdot f(B)} \cdot l^2 \sin^2 \varphi \right. \\ \left. - \frac{P \cdot S_3}{f(B)} \sin^2 \varphi \right\}.$$

Ausserdem wirkt auf die kleine Rolle noch ein Drehungsmoment in der abgelenkten Lage, das von der Neigung ihrer Axe gegen die der festen Rollen herrührt. Dasselbe ergibt sich gleichfalls nach Maxwell<sup>1)</sup>:

$$i^2 \cdot n (N_1 + N_2) \frac{\partial M}{\partial \varphi} = -2i^2 n (N_1 + N_2) P S_3 l \sin^2 \varphi,$$

da auch hier das Glied mit  $\sin \varphi$  fortfällt, sofern die beiden festen Rollen nicht erheblich verschieden sind (eine Verschiedenheit von 1 Proc. kommt kaum in Betracht), und das gesammte von den festen Rollen auf die beweglichen ausgeübte Drehungsmoment wird daher:

$$i^2 n (N_1 + N_2) f(1 + \theta \sin^2 \varphi),$$

wenn gesetzt wird:

$$\theta = \frac{f(B+2\beta) + f(B-2\beta) - 2f(B)}{2f(B)} \cdot \frac{l^2}{4\beta^2} - \frac{3PS_3}{f(B)}.$$

Es ist mithin der Ausdruck (11) für  $i^2$  mit dem Correctionsglied  $1 - \theta \sin^2 \varphi$  zu multipliciren. Damit diese Correction innerhalb angemessener Grenzen bleibe, darf man sowohl  $l$ , wie  $\sin \varphi$  nicht zu gross werden lassen.

e) Einfluss des magnetischen Feldes. Gegenüber der Stromwage hat das hier vorgeschlagene Dynamometer den Nachtheil, nicht völlig unabhängig vom magnetischen Felde zu sein. In der That erfährt die kleine Rolle im magnetischen Felde ein wesentlich von der Verticalintensität herrührendes Drehungsmoment, welches sich aber beim Beobachten beiderseitiger Ablenkungen unter Commutiren des Stromes in den festen Rollen heraushebt, sofern es nur klein ist gegen das Drehungsmoment der electrodynamischen Kräfte; diese Bedingung kann man durch geeignete Wahl des Abstandes  $l$  zwischen Drehungsaxe und horizontalem Rollendurchmesser hinlänglich erfüllen, wenn es sich nur um das erdmagnetische Feld handelt; eine starke Vergrösserung der

1) Maxwell, l. c. § 702.

Verticalintensität desselben, sowie erhebliche Aenderungen während der Beobachtungen sind zu vermeiden.

f) Ungleicharmigkeit des Wagebalkens. Gleich dem vorigen Einfluss wird auch derjenige einer etwaigen Ungleichmässigkeit des Wagebalkens ausgemerzt, wenn man immer beiderseitige Ablenkungen beobachtet.

g) Beobachtung mit Spiegel und Scala. Bei Beobachtung mit Spiegel und Scala hat man die Ausschläge auf den Sinus zu reduciren. Die bezügliche Correction kann bei einer Genauigkeit von 0,1 Proc. für die Stromintensität vernachlässigt werden, wenn man in oben angegebener Weise dafür sorgt, dass  $\varphi < 1/100$  bleibt. Man kann dann  $\sin \varphi = p/4A$  und  $\cos \varphi = 1$  setzen, wenn  $p$  den Unterschied der Scalablesungen beim Stromwenden in den festen Rollen und  $A$  den Abstand zwischen Spiegel und Scala bezeichnen.

Man erhält daher unter Berücksichtigung aller Correctionen schliesslich die Stromintensität:

$$(12) i = \sqrt{\frac{g m_1}{n(N_1 + N_2)f}} \left( 1 + \frac{\delta}{4 \operatorname{tg} \varphi_1} - \frac{\beta}{2} - \theta \frac{p^2}{32 A^2} \right) \sqrt{\frac{p}{4A} + \operatorname{tg} \psi}.$$

#### 7. Ausführung.<sup>1)</sup>

Ich habe bisher nur mit einem vorläufigen, selbst zusammengestellten Apparat die Brauchbarkeit der Methode prüfen, genauere Messungen noch nicht anstellen können. Es wurde das Rollensystem benutzt, für welches am Ende des dritten Abschnitts die Kraftwirkung numerisch angegeben ist, nämlich für  $i = 1$ :

$$n(N_1 + N_2)f = 372\,320 \text{ [g cm sec}^{-2}\text{]}.$$

Ferner ist annähernd das Gewicht der kleinen Rolle vermehrt um das der übrigen beweglichen Theile (vgl. Abschnitt 6<sub>o</sub>):

$$m_1 = 200 \text{ g;}$$

1) Bei der Herstellung des Apparats ist auf die Auswahl der Materialien bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften besondere Sorgfalt zu verwenden. Neben electrolytischem Kupfer dürften Aluminiumbronzen in dieser Hinsicht zu empfehlen sein; von zwei Proben, die ich Hrn. Prof. Medicus verlanke, ist die eine (kupferärmere) ganz unbedeutend, die andere nicht nachweisbar magnetisch. Auch reines Aluminium ist sehr schwach magnetisch, wie schon Riess und Poggendorff fanden.

der Abstand zwischen Drehungsaxe und horizontalem Durchmesser der Rolle:

$$l = 20 \text{ cm.}$$

Da weiter:

$$g = 981 \text{ [cm sec}^{-2}\text{]}$$

ist, so ergibt sich bei Ausserachtlassung der Correctionen die Ablenkung ohne Reitergewichte, die einer Stromstärke  $i = 1$  Amp. entspricht:

$$\sin \varphi = \frac{372 \cdot 320}{200 \cdot 981} \cdot 0,01 = 0,0190,$$

also für einen Scalenabstand  $A = 3000$  mm wird der Unterschied der Ablesungen beim Stromwenden:

$$p = 4 A \sin \varphi = 228 \text{ mm.}$$

Ein Ablesefehler von  $\frac{1}{10}$  mm würde also etwa  $\frac{1}{4500}$  Fehler in der Stromintensität bedingen.

Das entsprechende, auf die bewegliche Rolle wirkende electrodynamische Drehungsmoment ist:

$$i^2 f n (N_1 + N_2) l = 0,01 \cdot 372 \cdot 320 \cdot 20 = 74464 \text{ [cm}^2 \text{ g sec}^{-2}\text{]},$$

während das Drehungsmoment der Verticalintensität  $V$  des Erdmagnetismus ungefähr ist:

$$V \cdot n \pi a^2 i = 0,4 \cdot 82 \cdot \pi \cdot 7,74^2 \cdot 0,1 = 617,$$

also nur etwa 0,83 Proc. des electrodynamischen Drehungsmoments.

Es berechnet sich ferner das Correctionsglied:

$$\begin{aligned} \theta \sin^2 \varphi &= \left\{ \frac{f(B + 2\beta) + f(B - 2\beta) - 2f(B)}{2f(B)} \frac{l^2}{4\beta^2} - \frac{3PS_2}{f(B)} \right\} \sin^2 \varphi \\ &= \{-12,6 - 9,4\} \sin^2 \varphi = -22,0 \sin^2 \varphi. \end{aligned}$$

Bewirkt man daher, dass  $\sin \varphi$  höchstens  $\frac{1}{100}$  ist, so wird dieses Correctionsglied nicht grösser als 0,22 Proc. Nun kann man die von der Stromstärke 1 Amp. bewirkte Drehung der Rolle nahezu compensiren durch ein Reitergewicht von 7,59 g an einem Wagearm von 10 cm Länge, welches ein Drehungsmoment von

$$7,59 \cdot 981 \cdot 10 = 74460 \text{ [cm}^2 \text{ g sec}^{-2}\text{]} \text{ ausübt.}$$

Das vierfache Gewicht, oder 30,36 g, würde der Stromstärke 2 Amp. das Gleichgewicht halten, wenn die Windungen sämtlicher Rollen hintereinander geschaltet sind, der Stromstärke 4 Amp. dagegen bei Nebeneinanderschaltung der doppelten Windungen auf jeder der Rollen.

Da die Bandspule bei nicht zu langem Stromschluss eine Stromstärke von mehr als 2 Amp. in jeder der Windungen verträgt, so kann man mit dem vorstehenden Apparat unter Zuhülfenahme von vier Reitergewichten von 7,59, 15,18, 22,77 und 30,36 g Stromstärken bis über 4 Amp. messen.

Bei Verkleinerung der Windungszahl auf  $\frac{1}{10}$  unter Beibehaltung der übrigen Dimensionen des Apparats würde man ein Electrodynamometer erhalten, welches zur absoluten Messung von Strömen zwischen 5 und 50 Amp. mit einer Genauigkeit von 0,1 Proc. sich eignete. In diesem Fall würde man an Stelle der Buff'schen Bandspirale besser eine Spule aus flachen Ringen, nach Art der Transformatoren von Gaulard und Gibbs, verwenden. Die Isolirung könnte man dann vielleicht zweckmässig aus Glimmerringen herstellen, und auf diese Weise wahrscheinlich noch höhere Stromstärken messen.

Würzburg, Juli 1891.

**X. Erwiderung auf die Kritik des Hrn. Ferdinand Braun, betreffend das Gesetz über die Gleichheit der Potentiale beim Uebergang von einem Metalle zu der Lösung eines seiner Salze; von H. Pellat.**

In einer in diesen Annalen erschienenen, „Ueber Tropf-electroden“ betitelten Abhandlung<sup>1)</sup>, von der ich erst vor kurzem Kenntniss erhielt, greift Hr. Braun eines der beiden Gesetze an, die ich in einer Abhandlung, betitelt: „Différence de potentiel entre électrodes et électrolytes. — Limite entre la polarisation et l'électrolyse“<sup>2)</sup> aufgestellt habe. Dieses Gesetz lautet:

*Die normale Potentialdifferenz zwischen einem Metall und der es umgebenden Lösung eines seiner Salze ist Null.*

Die Einwände, welche Hr. Braun gegen mein Gesetz macht, sind theils theoretischer, theils experimenteller Natur.

Was die Theorie der Erscheinungen anbetrifft, so sagt Hr. Braun, das Helmholtz'sche Gesetz, betreffend die Doppelschichten, sei oft irrthümlich so gedeutet worden, als ob der Tropfstrom nur dann aufhöre, wenn das Moment der Doppelschicht Null geworden sei, während er aufhören müsse, sobald das Moment constant bleibe. Nun nimmt Hr. Braun weiter unten selbst als unbestritten an, — was mir übrigens durchaus richtig erscheint —, dass die Electricität während der Polarisation eines Quecksilbertropfens nicht direct durch die Berührungsfläche vom Electrolyten zur Electrode übergehen könne. Daraus geht, wenn man für einen Augenblick von der spontanen Depolarisation absieht, nothwendig hervor, dass in dem Drahte, welcher die Tropfelectrode mit dem am Grunde des Gefässes ruhenden Quecksilber verbindet, der Strom nur dann aufhört, wenn das Moment der Doppelschicht des sich mitten im Electro-

1) F. Braun, Wied. Ann. 41. p. 448. 1890.

2) H. Pellat, Ann. de chim. et de phys. (6) 19. p. 556. 1890. — Journ. de phys. (2) 9. p. 401. 1890.

lyten vergrößernden Quecksilbertropfens genau gleich Null geworden ist, d. h. wenn die Potentialdifferenz zwischen Tropfen und Electrolyt verschwindet; wo sollte sonst die Electricität herkommen, die zur Ladung des während des Wachstums des Tropfens stets an Oberfläche zunehmenden Condensators nöthig ist. Das ist aber nicht mehr genau richtig, wenn wir die (bisher nur wenig bekannten) Erscheinungen mit berücksichtigen, welche die spontane Depolarisation bedingen. Indem diese nämlich stets das normale electricische Moment wieder herzustellen strebt, führt sie unaufhörlich den Belegungen der Doppelfläche Electricität zu. Berücksichtigt man die spontane Depolarisation, so hört daher der Strom in dem Verbindungsdrahte nicht in dem Moment auf, in welchem das Moment der Doppelschicht Null wird, sondern in dem Augenblicke, in welchem die Erscheinungen, welche die spontane Depolarisation bedingen, während der Bildung eines Tropfens eben die Electricitätsmenge zuführten, welche zu seiner Vergrößerung bei der in diesem Augenblicke zwischen Electrolyt und Tropfen vorhandenen Potentialdifferenz, nöthig ist.

Wenn Hr. Braun dies sagen wollte, so bin ich ganz seiner Ansicht; denn ich habe diesen Punkt schon in der oben citirten Abhandlung erwähnt. Es geht daraus hervor, dass man nicht ohne weiteres die Potentialdifferenz  $e$  zwischen dem flüssigen Metalle, welches durch eine Tropfelectrode in den Electrolyten fiesst, und dem Metalle gleicher Natur, welches den Grund des Gefässes ausfüllt, der normalen Potentialdifferenz  $E$  zwischen diesem Metalle und dem Electrolyten gleich setzen darf, denn das ausfliessende Metall nimmt nicht genau das Potential des Electrolyten an:  $e$  ist ein Bruchtheil von  $E$ . Wenn man aber, wie bei meinen Versuchen  $e$  Null findet, so darf man daraus mit Recht schliessen, dass  $E$  auch Null ist. Ueberdies zeigt die Discussion, welche der Darstellung der Versuche in meiner Abhandlung folgt, dass der von mir gezogene Schluss durch diesen Einwand nicht entkräftet wird.

Vom experimentellen Standpunkt aus führt Hr. Braun zwei Thatsachen an, die seiner Ansicht nach mit dem von mir ausgesprochenen Gesetz unverträglich sind.

Die erste ist die, dass ein aus zwei, resp. in Chlorzink- und Zinksulfatlösung tauchende Zinkelectroden zusammengesetztes Element eine merkliche electromotorische Kraft besitzt. Nun sagt Hr. Braun, zwischen der Zinksulfat- und der Chlorzinklösung könne keine Potentialdifferenz bestehen. Kein Grund, weder theoretischer noch experimenteller Natur beweist, dass dem so sei. Man weiss vielmehr, dass zwei verschieden concentrirte Lösungen ein und desselben Salzes, wenn sie sich berühren, eine Potentialdifferenz aufweisen können. Ich habe die electromotorische Kraft dieser Säule gemessen; sie ist gleich 0,04 Volt und meiner Ansicht nach ist diese sehr kleine electromotorische Kraft gerade gleich der Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen.

Die zweite Thatsache, die mein Gesetz entkräften soll, ist die folgende. Hr. Braun hat ein Element in folgender Weise zusammengesetzt. Metallisches Cadmium (amalgamirt?) taucht in eine wässrige Lösung (*A*) von Jodcadmium; unter dieser Lösung befindet sich eine Lösung des nämlichen Salzes in Amylalkohol (*B*). Die beiden Lösungen sind durch eine capillare Röhre miteinander verbunden. Diese Lösung in Amylalkohol schwimmt über einer mit *A* ihrer Natur nach identischen wässrigen Lösung von Jodcadmium *A'*. Unter dieser Lösung *A'* liegt eine Schicht flüssigen Cadmium-amalgams.<sup>1)</sup>

Hr. Braun findet, dass dieses Element eine gewisse electromotorische Kraft (0,1 Volt) besitzt, und dass diese electromotorische Kraft sich beim Ausfluss der wässrigen Jodcadmiumlösung in die Lösung in Amylalkohol nicht ändert.

Ich bemerke, dass, wenn das Cadmiumamalgam reich genug an Cadmium gewesen wäre, um sich wie metallisches Cadmium zu verhalten, und wenn dies nicht der Fall ist, so beweist der Versuch nichts, die electromotorische Kraft des Elements Null hätte sein müssen; denn, da dieses Element durchaus symmetrisch ist, eliminiren sich die Potentialdifferenzen

1) Hr. Braun hat ein ganz ähnliches Element mit Goldelectroden hergestellt, welche in zwei, resp. mit Wasser und Nitrobenzol hergestellten Lösungen von  $\text{AuCl}_3\text{H}$  eingesenkt sind. Alles, was ich über das Cadmiumelement sage, gilt Wort für Wort auch für dieses Element.



an den Berührungsstellen.<sup>1)</sup> Ich habe also diesen Versuch, in welchen sich offenbar ein Fehler eingeschlichen hat, nicht zu widerlegen. Er hat mich aber auf einen anderen geführt, den Hr. Braun hätte anstellen sollen, wenn er nicht an die Richtigkeit meines Gesetzes glaubte. Dieser Versuch, den ich ausgeführt habe, besteht darin, dass man das Element unsymmetrisch macht, indem man zwei chemisch reine<sup>2)</sup> Cadmiumelectroden, die eine in eine (9procentige) Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol, die andere in eine (15procentige) Lösung desselben Salzes in Wasser taucht, während die beiden Lösungen miteinander communiciren. Dieses Element hat eine sehr kleine electromotische Kraft (0,0396 oder ungefähr 0,04 Volt bei 21,5°) und diese electromotorische Kraft ist ziemlich variabel; sie ändert sich mit der Temperatur und wohl auch mit der Concentration, die sich im Laufe der Zeit an der Berührungsfläche modificirt. Meiner Ansicht nach ist diese sehr kleine electromotorische Kraft ganz oder fast ganz<sup>3)</sup> der Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der beiden Lösungen zuzuschreiben.

Der von Hrn. Braun angestellte Versuch, nach welchem die electromotorische Kraft eines solchen Elements sich durch den Ausfluss der einen Lösung in die andere nicht ändert, darf nicht dahin gedeutet werden, dass diese beiden Lösungen dasselbe Potential haben. In der That kann die Beweisführung, welche ich für eine metallische Electrode,

1) Ich habe übrigens das Element des Hrn. Braun mit den Lösungen von Jodcadmium in Wasser und in Amylalkohol zusammengestellt, und bin dabei genau den Angaben der von Hrn. Braun seiner Arbeit beigegebenen Figur gefolgt. Trotz der Empfindlichkeit meiner Messmethode, die mir  $\frac{1}{5000}$  eines Volts zu messen gestattete, habe ich die electromotorische Kraft dieser Säule gleich Null gefunden, wie das zu erwarten war.

2) Das angeblich reine Cadmium des Handels, welches Hr. Braun angewendet hat, ist in der Regel unrein. Ich habe ein durchaus reines Cadmiumamalgam durch Electrolyse einer sehr reinen (ganz zinkfreien) Cadmiumsulfatlösung mittelst einer Quecksilberkathode und einer parallelen Anode aus Kohle hergestellt.

3) Diese Lösungen in Wasser und Amylalkohol scheinen das Cadmiumamalgam ziemlich rasch anzugreifen; nach kurzer Zeit bilden sich zwischen den Lösungen und den Amalgamen fremde Producte, welche die electromotorische Kraft, die man für reine Berührungsflächen erhalten hatte, etwas modificiren können.

die ihre Oberfläche vergrößert und in den Electrolyten ausfließt, angestellt habe, hier nicht wiederholt werden; es müssen sich, um einen sicheren Schluss zu erlauben, Electrode und Flüssigkeit durchaus nicht mischen können und es muss überdies die Electricität von der Electrode zur Flüssigkeit nur übergehen können, indem sie das Salz zersetzt und ein Ion der Electrode zuführt. Nun kann aber im Falle der Lösungen eines Salzes in Wasser und in Amylalkohol, dieses Salz von einer Lösung in die andere ohne Zersetzung übergehen. (Schüttelt man nur einen Augenblick eine Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol mit reinem Wasser, so ist dieses reichlich mit Jodcadmium beladen.) Ueberdies lösen sich die beiden Flüssigkeiten Wasser und Amylalkohol gegenseitig auf. Es existirt daher ein wesentlicher Unterschied zwischen den Erscheinungen, die in diesem Fall auftreten und denen, welche bei der Berührung einer metallischen Electrode auftreten.

Meine Ueberzeugung von der Richtigkeit des von mir ausgesprochenen und an der Spitze dieses Artikels wiederholten Gesetzes ist daher noch so fest wie früher, um so mehr, als dieses Gesetz eine unmittelbare Folge der beiden nachfolgenden ist:

1) *Die Polarisation hört auf und die Electrolyse beginnt erst in dem Moment, in welchem der Electrolyt dasselbe Potential hat, wie die Kathode.* (Pellat.<sup>1)</sup>)

2) *Ein Metall<sup>2)</sup> kann sich als Kathode in der Lösung eines seiner Salze nicht polarisiren, indem die Electrolyse für die kleinste electromotorische Kraft, die das Metall auf der Kathode niederzuschlagen strebt, beginnt.* (Lippmann.<sup>3)</sup>)

1) Pellat, l. c.

2) Selbstverständlich muss, damit das von Hrn. Lippmann, sowie das von mir ausgesprochene Gesetz gültig seien, das Metall der Electrode dasselbe sein, wie das, welches der Electrolyt ausscheidet. Ein unreines Metall oder sogar ein reines Metall, welches sich in einem anderen molecularen Zustande befindet, als das electrolytische Metall, kann sich ein wenig in der Lösung eines seiner Salze polarisiren und daher nicht genau das Potential der Lösung im normalen Zustande haben.

3) Lippmann, Journ. de phys. (1) 8. p. 48. 1879.

## XI. Ueber das Gesetz der elastischen Dehnung; von Joseph Osgood Thompson.

In der Elasticitätstheorie wird gewöhnlich angenommen, dass die elastische Verlängerung eines Stabes oder Drahtes der Belastung proportional ist. Man hat aus den Versuchen gefolgert, dass dies Gesetz in allen denjenigen Fällen Gültigkeit hat, in welchen die Verlängerung innerhalb der sogenannten Elasticitätsgrenze liegt. Hooke<sup>1)</sup> war der erste, der dies Gesetz aufstellte, und seine Behauptung „ut tensio sic vis“, obwohl bisweilen in Frage gestellt, scheint die Versuchsprobe bis auf die Gegenwart bestanden zu haben. Wertheim<sup>2)</sup> in seinen oft genannten Untersuchungen über die Elasticität der Metalle, und später Edlund<sup>3)</sup> in seinen Messungen der thermischen Aenderungen, die bei der Dehnung von Drähten hervorgerufen werden, finden keine Ungenauigkeit in dem gewöhnlichen Gesetz. Ebenso wenig Morin<sup>4)</sup>, obgleich der Abstand zwischen den unteren und oberen Marken auf seinen Drähten 21 m betrug.

Auch Miller<sup>5)</sup> sucht zu zeigen, dass die elastische Dehnung der Kraft proportional ist. Meines Wissens hat bis jetzt Jeder für selbstverständlich gehalten, dass das alte Gesetz gültig sei, und es ist nie versucht worden, dasselbe einer strengen Kritik zu unterziehen.

Bei einigen Messungen des Hrn. Stradling hier kam die Frage zur Sprache. Prof. F. Kohlrausch forderte mich auf, dieselbe in einer sorgfältigen Untersuchung zu behandeln.

1) R. Hooke, Lectures and Collections. London 1679.

2) Wertheim, Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 1. 1848.

3) Edlund, Pogg. Ann. 114. p. 1. 1861 u. 126. p. 539. 1865.

4) Morin, Compt. rend. 54. p. 235. 1862.

5) Miller, Sitzungsber. d. math.-phys. Cl. der kgl. bayer. Acad. d. Wiss. 1882. Heft 4.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seine schätzbaren Rathschläge und Hülfe bei dieser Untersuchung meinen innigsten Dank auszusprechen.

A priori liegt kein Grund vor, welcher für die strenge Gültigkeit des einfachen Proportionalitätsgesetzes spräche. In der That, wenn man den Fall näher betrachtet, so scheint es sehr wahrscheinlich, dass sich Abweichungen von dem Gesetze finden. Wenn ein Draht einer Dehnung unterworfen ist, so werden die relativen Lagen seiner Molecüle verändert, und er wird ein merklich verschiedener Körper. Folglich sollte man sich nicht wundern, wenn in einem und demselben Körper der Elasticitätsmodul eine Abhängigkeit von der Deformation zeigt.

Da nun von den früheren Beobachtern bewiesen ist, dass die Abweichungen von dem Proportionalitätsgesetz, wenn es solche gibt, sehr klein sind, so wird im voraus klar, dass zum Nachweis jener Abweichungen die Beobachtungen eine sehr hohe Genauigkeit besitzen müssen. Man wird also folgende Versuchsbedingungen einzuhalten haben: Der Draht muss lang und frei von Krümmungen sein. Die Temperatur des Ortes, wo die Versuche ausgeführt werden, muss während eines Versuches annähernd constant bleiben.

Ferner müssen mehrere Nebenphänomene in Betracht gezogen werden, von denen die wichtigsten sind: die Temperaturänderungen bei der Volumänderung des Drahtes und die elastische Nachwirkung. Der Einfluss dieser Nebenphänomene wird später im einzelnen erörtert werden.

Die Drähte, welche von Hrn. Obermaier in Nürnberg zu dem Zwecke besonders verfertigt waren, gaben mir die ersten der obengenannten Versuchsbedingungen. Der Thurm des physikalischen Institutes zu Strassburg gewährte die nothwendige Länge. Ein Draht von etwa 23 m wurde verwendet, und der Thurm besass, da er auf der Nordseite des Gebäudes lag, eine so gleichmässige Temperatur, dass die totale Aenderung eines ganzen Vormittags sich gewöhnlich auf weniger als 0,5° belief. Um zu jeder Zeit sowohl die mittlere Temperatur, als auch die Aenderung derselben bestimmen zu können, brachte ich zuerst sechs Thermometer in Anwendung, welche in glei-

chen Abständen in dem Thurme aufgehängt wurden. Später wurde, auf Vorschlag von Prof. Kohlrausch, an Stelle der sechs Thermometer ein Messingdraht von etwa 23 m Länge verwendet, welcher parallel mit dem Hauptdraht lief, und ein constantes Gewicht trug. Da dieser „Thermometerdraht“ nur 9 cm von dem Hauptdraht und beide gleich weit entfernt vom Kathetometer I waren, so war ich im Stande, ohne die Einstellung des Oculars des Fernrohres zu ändern, auf die Marke an dem „Thermometerdraht“ zu visiren, und die Temperaturen bis auf  $\frac{1}{40}^{\circ}$  zu messen.

#### Apparat.

In dem Thurme des Institutes befinden sich vier feste Pfeiler, von denen drei innerhalb des Thurmes, fast an der Spitze enden. Ein grosser viereckiger Balken von 25 cm Dicke wurde auf zwei diagonal gegenüber liegende Pfeiler gelegt, und dieser ergab eine unbiegsame Stütze für das obere Ende des Drahtes. Dem grossen Balken parallel wurde ein kleinerer gelegt, auf dem sich ein Mikroskop befand, welches auf die obere Marke gerichtet war. Der grosse Balken ruhte auf eisernen Füßen, welche so angepasst waren, dass die ganze Einrichtung vollständig fest stand. Ein bewegliches Fadenkreuz im Ocular des Mikroskops ermöglichte eine Verschiebung der Marke von 0,005 mm wahrzunehmen. Da eine Belastung von 70 kg auf der Mitte des Balkens eine Verschiebung von nur 0,03 mm hervorrief, und da das schwerste Gewicht, welches in meinen Versuchen angewendet wurde, 18 kg betrug, so dürfen wir die obere Marke als constant ansehen.

Jedoch wurde, um jede Unsicherheit zu beseitigen, die Marke öfters beobachtet, und sie ergab sich als vollständig constant:

An dem unteren Ende des Drahtes brachte man folgende Einrichtung an: Zwei Kathetometer wurden auf denselben Steinblock gestellt, das eine, um die Stellung der Marke bei Nullbelastung, das andere, um die Senkung derselben zu beobachten. Um eine schnelle Messung zu ermöglichen, und den störenden Einfluss der Nachwirkung möglichst zu verringern, gebrauchte man einen in Glycerin getauchten Dämpfer. Hierbei war man im Stande, innerhalb 10 Secunden nach der Be-

lastung das Kathetometer genau einzustellen. Um die Möglichkeit einer Reibung des Dämpfers an den Seiten des umgebenden Gefässes zu verhindern, war der Dämpfer an dem oberen Ende eines leichten rechtwinkligen Rahmens befestigt, an dessen unterem Ende die Gewichtsschale angebracht war. Der Rahmen umgab das Gefäss so, dass er weder mit demselben, noch mit dem Brett, auf welchem es stand, in Berührung kam. Ohne eine solche Einrichtung würde eine Reibung zwischen dem Dämpfer und den Seiten des Gefässes entstanden sein, wenn sich die Belastung nicht genau in der Mitte der Gewichtsschale befand. Ausserdem war zur raschen Beruhigung der Draht durch eine kleine Oeffnung in einem Brettchen geführt und der Rahmen durch eine Gabel an grösseren Drehungen gehindert.

Die Gewichte, welche in Anwendung kamen, waren sorgfältig calibriert worden, sodass der durchschnittliche Fehler weniger als  $\frac{1}{20000}$  betrug. Anfangs benutzte ich als untere Marke einen feinen Diamantstrich auf dem Drahte selbst oder auf einer Glasperle. Später befestigte ich an dem Drahte eine feine auf Papier gedruckte Pfeilspitze, und dadurch war eine Sicherheit in der Einstellung bis auf 0,005 mm ermöglicht. Da in einigen Fällen die beobachtete Dehnung mehr als 58 mm betrug, so ist es klar, dass, wenn man noch dazu Mittelwerthe von vielen Messungen nimmt, man im Stande ist, eine bedeutende Genauigkeit zu erreichen.

#### **Einfluss der Temperaturänderungen.**

Man konnte leicht vorhersehen, dass die Hauptschwierigkeiten in der Messung der wahren elastischen Dehnung entstehen würden durch die Nachwirkung und die von den Volumänderungen hervorgerufenen Temperaturänderungen. Diese letzteren sind nach Theorie und Beobachtung proportional der Belastung, vorausgesetzt, dass die Dehnung innerhalb der sogenannten Elasticitätsgrenze bleibt. Durch besondere Beobachtungen mit einem Thermoelement habe ich mich noch davon überzeugt, dass bei meinen Versuchen, innerhalb der Fehlergrenze, keine Abweichung von der Proportionalität dieser Thermoeffecte mit der Belastung vorhanden war. Dies spricht

auch dafür, dass in keinem Falle die Belastung zu weit gesteigert wurde. Diese thermischen Effecte waren in jedem Falle von grösserem Einfluss als die Nachwirkung.

Die von W. Thomson hergeleitete Gleichung für die durch eine Belastung  $\Delta p$  hervorgerufene Temperaturabnahme  $\Delta t$  ist:

$$\Delta t = \frac{A T \alpha}{w c} \Delta p,$$

wo  $A$  das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit ist,  $T$  die absolute Temperatur,  $\alpha$  der Coëfficient der Wärmeausdehnung,  $w$  die Masse der Längeneinheit des Drahtes und  $c$  die spezifische Wärme des Metalles bei constantem Druck. Clausius<sup>1)</sup> stellt dieselbe Gleichung auf und gibt an, dass Joule diese Gleichung durch Versuche bestätigt hat. Doch beschränkt sich die Untersuchung von Joule auf eine nur angenäherte Bestätigung der obigen Gleichung. Edlund<sup>2)</sup>, der dieselbe Arbeit später und mit den besten damals bekannten Methoden ausführte, erhielt thermische Effecte, die etwa um 40 Proc. kleiner waren als die theoretischen. Indem ich als Grundlage meiner Berechnungen die von Edlund erreichten Resultate annahm, fand ich, dass in einigen Fällen der Einfluss dieser thermischen Effecte in meinen Messungen 0,10 mm betragen könnte. Der Einfluss der Nachwirkung war, wie später gezeigt wird, viel geringer. Wegen der Unsicherheit in der Bestimmung des momentanen Temperaturzustandes des belasteten Drahtes verwandte ich, um ein schnelles Verschwinden der thermischen Effecte zu ermöglichen, bei fast allen Versuchen dünne Drähte von 0,2 bis 0,3 mm Durchmesser. Um mich darüber zu orientiren, wie schnell der Draht seine ursprüngliche Temperatur wieder annehme, nachdem ein Gewicht auf die Schale gelegt worden war, gebrauchte ich ein Thermoelement mit Spiegelgalvanometer und Scala. Das Thermoelement bestand aus zwei sehr feinen Drähten, der eine von Eisen, der andere von Neusilber, welche mit möglichst wenig Loth an dem Hauptdrahte angebracht waren. Die Empfindlichkeit bei vier Versuchen ergab sich als 72, 71, 77 und 72 Scalentheile, also 73 Scalentheile im Durchschnitt für 1° C. In jedem Falle

1) Clausius, Mech. Wärmetheorie 3. Aufl. 1. p. 199. 1887.

2) Edlund, Pogg. Ann. 126. p. 557. 1865.



wurden nur erste Ausschläge beobachtet. Die Schwingungsdauer der Galvanometernadel war 6,5 Sec. Die Verbindungen der Neusilber- und Eisendrähte mit den Galvanometerdrähten waren in Petroleum von constanter Temperatur, die beiden Löthstellen auf dem Hauptdrahte in ein kleines mit Wasser gefülltes Gummigefäß getaucht. Die Temperaturen des Wassers und des Petroleums wurden genau bestimmt, und dann wurde mittelst eines Stromschlüssels der Stromkreis geschlossen.

Die Verbindungsstellen der Drähte mit dem Hauptdraht waren etwa 15 mm weit voneinander entfernt; bei der Temperaturänderung durch die Anspannung des Drahtes waren sie mit ein wenig Baumwolle gegen Luftströmungen geschützt. Freilich verzögerte die Baumwolle die Abkühlung, resp. die Erwärmung des Drahtes; ohne dieselbe wäre die Abkühlung also noch rascher gewesen. In einer Reihe von acht nacheinander folgenden Bestimmungen war die mittlere Ruhelage der Galvanometernadel 635,7, die Abkühlung des Messingdrahtes durch eine Belastung von 1,5 kg verursachte im Mittel einen ersten Ausschlag von 9,1 mm nach kleineren Zahlen, und nach 13 Sec., oder zwei Schwingungen, war die mittlere Ruhelage 635,9.

Ein weiterer Beweis des schnellen Verschwindens der thermischen Effecte ist durch diesen Ausschlag von 9,1 mm selbst gegeben. Der erste Ausschlag, wie schon erwähnt, war 73 Scalentheile für 1°. Die durch 1,5 kg Belastung hervorgerufene Temperaturänderung betrug nach Edlund 0,225°, und dieser Temperaturunterschied, wenn er constant bliebe, würde einen ersten Ausschlag von 16,4 Scalentheilen verursacht haben. Thatsächlich war der Ausschlag nur 9,1 Scalentheile. Hieraus kann man auf das schnelle Verschwinden der thermischen Effecte schliessen.

In allen meinen Versuchen, sogar in den äussersten Fällen, fand ich stets, dass nach einer Belastung die Nadel einen gewissen Ausschlag angab, und sich dann ohne merkbare Zögerung in die frühere Ruhelage zurückzog. Auf diese Weise wurde es klar, dass nach meiner Beobachtungszeit 13 Sec. keine sichtbare Spur der Erkaltung blieb. Wenn ein Erkalten von  $\frac{1}{80}^{\circ}$ , genug, um eine Contraction von 0,005 mm in der



Länge des Drahtes zu bewirken, zurückgeblieben wäre, so würde das Galvanometer es angegeben haben.

Die Angabe des Galvanometers bestätigte sich, indem ich die allmähliche Contraction oder Verlängerung des Drahtes beobachtete, gleich nachdem ich den Draht befreit oder beschwert hatte. In den ersten 10 oder 12 Sec. trat eine Aenderung der Länge von z. B. 0,07 mm ein, dann in der darauf folgenden Minute eine weitere Aenderung von 0,01 mm. Die erste Aenderung würde man hauptsächlich den thermischen Effecten zuschreiben, die zweite der Nachwirkung. Da es kaum möglich ist, in weniger als 12 Sec. die Schale zu belasten und das Kathetometer genau einzustellen, so war es mir gleichgültig, in welcher kürzeren Zeit der Draht seine normale Temperatur wiedererlangte.

Hierbei mag erwähnt werden, dass Wertheim seine Messungen erst 5 oder 10 Min. nach der Belastung machte; er wartete, wie er sagt, bis die Lage der Marke fest stand. Mit anderen Worten, er that gerade, was er hätte vermeiden sollen, er liess seine Messungen von dem wirksamsten Theile der Nachwirkung beeinflussen. Miller dagegen ging im entgegengesetzten Sinne zu weit, indem er Messungen 2 Sec. nach der Belastung machte. Seine Resultate sind offenbar von Temperaturänderungen beeinflusst, welche er in einer späteren Abhandlung<sup>1)</sup> behandelt.

### Die Nachwirkung.

Den Einfluss der Nachwirkung auf meine Resultate vollständig zu berechnen, würde natürlich sehr viel Zeit und Mühe gekostet haben. Erstens sind diese Phänomene bis jetzt hauptsächlich bei Torsion und Biegung untersucht worden, und die Gesetze bei Dehnung wenigstens nicht für Metalle bekannt. Ferner summiren sich bei uns verschiedenartige Nachwirkungen, und in diesem Falle wird die Sache viel verwickelter. Die Nachwirkung bei der Dehnung eines Kautschukfadens ist der Grösse der Dehnung ungefähr proportional.<sup>2)</sup> Wahrscheinlich gilt diese Beziehung auch für Metalle, und wenn dies der

1) Miller, Wied. Ann. 20. p. 94. 1883.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. 158. p. 360. 1876.

Fall ist, so wird die Nachwirkung für meine Frage ohnehin unwirksam, sobald man nur die Verlängerung jedesmal zur gleichen Zeit nach der Belastung beobachtet. Da nun ausserdem die Nachwirkung überhaupt bei meinen Versuchen sehr klein war, so werde ich in meine Resultate keine Correction wegen der Nachwirkung einführen.

Bei den grössten Spannungen las ich immer 13 Sec. nach der Belastung ab. Dies konnte bewirkt werden, indem ich das Kathetometer annähernd einstellte, ehe das Gewicht auf die Schale gelegt wurde. Sorgfältige Messungen ergaben, dass diese Vorsicht nur bei der Anwendung der schwersten Gewichte erforderlich war. Sonst zeigte sich kein Unterschied, ob die Einstellung in 13 Sec. oder einige Secunden später geschah. Die Messungen wurden, mit wenigen Ausnahmen, in Zeitintervallen von zwei Minuten ausgeführt. In dieser Zeit war die der Entlastung folgende Nachwirkung fast ganz verschwunden.

Um dies zu zeigen, können die Resultate zweier Versuchsreihen dienen, die auf p. 564 und 566 mitgetheilt werden.

Um jedoch zu bestimmen, in welcher kürzeren Zeit dies geschieht, wandte ich folgende Einrichtung an: Ein feiner biegsamer Leinenfaden wurde an der Gewichtsschale befestigt, und dann über eine unten am Boden befestigte Rolle geleitet. Der Faden wurde dann an die Axe eines Rades angebunden, und hierdurch konnte ich dem Drahte eine beliebige Spannung mittheilen. Um die relativen Einflüsse der Nachwirkung und der thermischen Effecte zu vergleichen, verfuhr ich folgendermaassen:

Mittelst des Fadens wurde dem Draht eine einer gewissen Belastung entsprechende Spannung mitgetheilt. Der Draht wurde etwa 13 Sec. gespannt, dann mittelst des Rades losgelassen. Während dieses Verfahrens war es nicht nothwendig, mein Auge von dem Fernrohr zu entfernen. Die Marke kam in ungefähr 1 Sec. ohne Schwingungen zur Ruhe und ungefähr 1 Sec. später war die Einstellung beendet. Dann maass ich mittelst der Mikrometerschraube von Kathetometer II die Aenderung der Lage der Marke in den folgenden 11 Sec., dann die weitere Aenderung von der 13. bis zur 30. Secunde. In dieser Zeit kam die Marke merklich zum früheren Nullpunkt zurück.

Die Resultate der Messungen mit dem Messingdraht sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Vorhergehende Spannung	Änderung		Totale Änderung
	von 2–13 sec	von 13–30 sec	
0,6 kg	0,035 mm	0,001 mm	0,036 mm
1,2 "	0,062 "	0,010 "	0,072 "
1,8 "	0,100 "	0,020 "	0,120 "

Die Zahlen in jeder Columne sind Mittelwerthe aus resp. 10, 20 und 8 Beobachtungen. Dass die in der zweiten Columne angegebenen Änderungen zum grössten Theil von der Temperaturänderung des Drahtes und nicht von der Nachwirkung herrühren, lässt sich folgendermaassen beweisen:

Setzen wir in der schon erwähnten Gleichung nach Edlund statt  $A$  den Werth  $1/682,7$ , so bekommen wir:

$$\Delta t = \frac{1}{682,7} \frac{T \alpha}{w c} \Delta p.$$

In diesen Versuchen war  $T=285^{\circ}$ ,  $\alpha=0,018$ ,  $w=0,0528$  kg/m und  $c=0,094$ . Aus der Gleichung ergibt sich  $\Delta t=0,15^{\circ}$ , wenn  $\Delta p=1$  kg. Für den 22,7 m langen Draht berechnet sich die Änderung 0,409 mm für  $1^{\circ}$ , und 0,0614 mm, wenn  $\Delta t=0,15^{\circ}$ .

Also bei Entlastungen von 0,6, 1,2 und 1,8 kg sollten die durch Wärmeentwicklung im ersten Augenblick entstehenden Verlängerungen 0,037, 0,074 und 0,110 mm betragen.

Diese Zahlen kommen den in der zweiten Columne der obigen Tabelle angegebenen so nahe, wie das Verfahren erwarten lässt.

Aus dem Obigen geht hervor, dass die wegen der Nachwirkung nothwendige Correction sicherlich gering ist. Die durch die 1,2 kg Belastung hervorgebrachte Verlängerung betrug 43,55 mm, und die nach 13 Sec. stattfindende Änderung von 0,01 mm ist hiergegen zu vernachlässigen.

#### Beobachtungsverfahren.

Bei allen Messungen war die Methode dieselbe. Nachdem ich die Lage der Marke auf dem Thermometerdraht beobachtet hatte, wurden zuerst die Fernrohre der beiden Kathetometer auf die Marke des Hauptdrahtes gerichtet und eingestellt.

Hierauf legte ich ein Gewicht von 0,2 kg auf die Schale. Die Senkung, welche die Marke dadurch erhielt, wurde durch Kathetometer I schnell beobachtet, und dann wurde das Gewicht sofort weggenommen. Zwei Minuten später wurde die etwaige Aenderung des Nullpunktes durch die Mikrometerschraube von Kathetometer II gemessen, und dasselbe Verfahren mit einem Gewichte von 0,4 kg wiederholt. In einigen Fällen wurde die Belastung bis zu 1,8 kg gesteigert.

Mittelst der Mikrometerschraube von Kathetometer II habe ich etwaige Aenderungen des Nullpunktes bis auf 0,005 mm messen können. Von dieser Seite her waren nur geringe Fehler möglich, weil fast ohne Ausnahme das allmähliche Sinken der Marke infolge der Temperatur und anderer Ursachen die Schraube immer nach derselben Richtung zu drehen gestattete.

Am Ende jeder Beobachtungsreihe wurde der Nullpunkt wieder durch beide Kathetometer beobachtet. Der Unterschied in den Angaben der zwei Instrumente war durchschnittlich weniger als 0,005 mm. Schliesslich wurde, um die zufällige Temperaturänderung zu eliminiren, die Marke auf dem Thermometerdraht beobachtet.

#### Versuche mit Messingdraht.

Als Beispiel des eben besprochenen Beobachtungsverfahrens gebe ich folgende Messungsreihe:

April 25. 10<sup>h</sup> 5<sup>m</sup>. Thermometerdraht 540,71.  
Temperatur 9,5°.

Mehrbelastung	Zeit	Kath. I	Kath. II	Verlängerung
0 kg	10 <sup>h</sup> 08 <sup>m</sup>	548,96 mm		
0,2 "	09	41,84 "	0,15 mm	7,12 mm
0,4 "	11	34,70 "	" "	14,26 "
0,6 "	13	27,46 "	" "	21,50 "
0,8 "	15	20,18 "	" "	28,78 "
1,0 "	17	12,81 "	0,14 "	36,14 "
1,2 "	19	5,99 "	" "	43,56 "
1,4 "	21	497,885 "	" "	51,065 "
1,6 "	23	90,26 "	0,135 "	58,685 "
1,8 "	25	82,60 "	0,125 "	66,835 "
0 "	27	548,92 "	0,105 "	

10<sup>h</sup> 30<sup>m</sup>. Thermometerdraht 540,68.

Die Senkung des Nullpunktes während dieser Messungen war nach Kathetometer I 0,04 mm und nach Kathetometer II 0,045 mm. Der Thermometerdraht, welcher dem untersuchten Drahte gleich war, verlängerte sich in dieser Zeit um 0,03 mm. Die Temperaturzunahme war also ziemlich stark, etwa zweimal grösser als gewöhnlich. Die obige Tabelle, und andere ähnliche, deuten an, wie schon auf p. 563 erwähnt, dass bei einer Mehrbelastung von 1,8 kg die Nachwirkung anfängt merklich zu werden. Ich habe diese letzte Verlängerung bloss angegeben, aber nicht in Rechnung gezogen. Die Anfangsbelastung plus 1,8 kg betrug beinahe die Hälfte des Bruchgewichtes.

## Zusammenstellung von zehn Messungsreihen.

kg	mm										mm
0,2	7,10	7,13	7,12	7,11	7,105	7,12	7,11	7,11	7,12	7,09	7,111
0,4	14,25	14,265	14,26	14,28	14,285	14,27	14,265	14,27	14,28	14,27	14,269
0,6	21,47	21,50	21,50	21,50	21,485	21,495	21,49	21,475	21,49	21,49	21,489
0,8	28,76	28,775	28,78	28,77	28,75	28,785	28,77	28,77	28,79	28,77	28,772
1,0	36,11	36,125	36,14	36,145	36,115	36,13	36,13	36,11	36,12	36,12	36,124
1,2	43,53	43,57	43,56	43,55	43,555	<sup>1)</sup>	43,57	43,55	43,545	43,56	43,554
1,4	51,05	51,07	51,065	51,07	51,065	51,06	51,065	51,09	51,055	51,08	51,067
1,6	58,66	58,71	58,685	58,71	58,66	58,69	58,675	58,68	58,69	58,675	58,683
1,8	66,33	66,355	66,335	66,36	66,32	66,35	66,31	66,32	66,34	66,32	66,334

Noch weitere zehn Messungsreihen wurden ausgeführt. Das Mittel aus allen enthält die folgende Tabelle unter  $\alpha$  beob.

$p$	$\alpha$ beob.	$\alpha$ ber.	beob. — ber.
0,2 kg	7,111 mm	7,110 mm	+ 0,001 mm
0,4 "	14,272 "	14,271 "	+ 1 "
0,6 "	21,488 "	21,488 "	$\pm$ 0 "
0,8 "	28,770 "	28,770 "	$\pm$ 0 "
1,0 "	36,119 "	36,122 "	— 3 "
1,2 "	43,554 "	43,554 "	$\pm$ 0 "
1,4 "	51,076 "	51,071 "	+ 5 "
1,6 "	58,679 "	58,681 "	— 2 "
1,8 "	66,341 "	—	—

Mittlere Temperatur 9°.

1) Es wurde keine Messung gemacht. Wenn ich gewartet hätte, bis die Marke zu Ruhe gekommen wäre, würde die Nachwirkung zu stark eingetreten sein.

Querschnitt des Drahtes	0,0627 mm <sup>2</sup>
Länge " "	22700 mm
Dichtigkeit " "	8,42
Anfangsbelastung	0,665 kg

$p$  ist die Mehrbelastung,  $x$  die Dehnung.

Die Resultate meiner Messungen durch eine Gleichung von der Form:  $x = ap + bp^2 + cp^3$  ausgedrückt, erhielt ich:

$$x = 35,4385p + 0,5353p^2 + 0,1487p^3.$$

Die Berechnung der wahrscheinlichsten Werthe der Constanten  $a$ ,  $b$  und  $c$  in diesem Falle, sowie in den anderen, wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt.

Aus den durch 1,4 kg Belastung hervorgebrachten Verlängerungen, die in der Tabelle auf p. 565 angegeben sind, berechnen sich der mittlere Fehler der einzelnen Messungen 0,011, und der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerthes 0,0024 mm. 2 Minuten nach der Be- und Entlastung war die durchschnittliche Senkung des Nullpunktes 0,009 mm.

Die Anfangsbelastung, bestehend aus Rahmen, Schale, Dämpfer und der Hälfte des Gewichtes des Drahtes betrug 0,665 kg. Dies war wahrscheinlich zweimal so viel, als wirklich nothwendig war, um den Draht gerade zu halten. Später wurde ein leichter Rahmen angewendet.

#### Versuche mit Kupferdraht.

Die folgende ist eine von zehn am 23. Mai ausgeführten Messungsreihen:

4<sup>h</sup> 7<sup>m</sup>. Thermometerdraht 540,70.

Mehrbelastung	Zeit	Kath. I	Kath. II	Verlängerung
0 kg	4 <sup>h</sup> 09 <sup>m</sup>	554,82 mm		
0,2 "	10	49,29 "	0,15 mm	5,53 mm
0,4 "	12	43,73 "	" "	11,09 "
0,6 "	14	38,14 "	" "	16,68 "
0,8 "	16	32,51 "	" "	22,31 "
1,0 "	18	26,84 "	0,14 "	27,97 "
1,2 "	20	21,14 "	0,13 "	33,66 "
0 "	22	554,795 "	0,12 "	—
Senkung des Nullpunktes:		0,025	0,03 mm	

4<sup>h</sup> 27<sup>m</sup>. Thermometerdraht 540,70.

4<sup>h</sup> 33<sup>m</sup>, am Anfange der nächsten Beobachtungsreihe, war der Nullpunkt wegen der Nachwirkung um 0,015 mm gestiegen. Dies war gewöhnlich der Fall zwischen je zwei Beobachtungsreihen. Der Einfluss der Nachwirkung bei Kupfer, obschon etwas grösser als bei den anderen Metallen, war recht stark genug, um die Messungen zu beeinträchtigen.

An diesem Tage war die Temperatur nicht constant. Die gesammte gleichmässig verlaufende Aenderung in der Länge des Thermometerdrahtes zwischen 2<sup>h</sup> 50<sup>m</sup> und 5<sup>h</sup> 23<sup>m</sup> betrug 0,02 mm.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate von acht nacheinander folgenden, am 23. Mai ausgeführten Messungsreihen mit Kupferdraht. Die Verlängerung des Thermometerdrahtes während der Messungen betrug 0,12 mm.

<i>p</i> kg										Mittel mm
0,2	5,535	5,535	5,54	5,53	5,53	5,53	5,53	5,535	5,533	
0,4	11,085	11,08	11,10	11,085	11,09	11,09	11,09	11,095	11,090	
0,6	16,675	16,675	16,685	16,685	16,685	16,68	16,67	16,68	16,680	
0,8	22,31	22,305	22,31	22,31	22,30	22,31	22,31	22,31	22,308	
1,0	27,97	27,94	27,98	27,985	27,95	27,97	27,94	27,945	27,960	
1,2	33,665	33,65	33,72	33,685	33,67	33,66	33,64	33,62	33,664	

Die folgende Tabelle gibt Mittelwerthe von 16 Messungsreihen mit Kupferdraht:

<i>p</i>	<i>x</i> beob.	<i>x</i> ber.	beob. — ber.
0,2 kg	5,531 mm	5,529 mm	+0,002 mm
0,4 "	11,084 "	11,086 "	— 2 "
0,6 "	16,671 "	16,673 "	— 2 "
0,8 "	22,298 "	22,294 "	+ 4 "
1,0 "	27,949 "	27,951 "	— 2 "
1,2 "	33,646 "	33,646 "	± 0 "

Mittlere Temperatur	13,5°
Dichtigkeit des Drahtes	8,99
Querschnitt "	0,0641 mm <sup>2</sup>
Länge "	22,69 m
Anfangsbelastung	0,192 kg.

Die Zahlen der dritten Columnne wurden nach der Gleichung berechnet:

$$x = 27,578 p + 0,3193 p^2 + 0,0538 p^3.$$



Die Anfangsbelastung betrug 0,192 kg. 0,15 kg genügte, um den Draht zu strecken, 0,10 kg noch nicht.

#### Versuche mit Stahldraht.

Folgende Tabelle stellt die Mittelwerthe von 20 Beobachtungsreihen dar:

$p$	$x$ beob.	$x$ ber.	beob. — ber.
0,2 kg	7,078 mm	7,077 mm	+0,001 mm
0,4 "	14,196 "	14,197 "	— 1 "
0,6 "	21,358 "	21,358 "	± 0 "
0,8 "	28,558 "	28,558 "	± 0 "
1,0 "	35,792 "	35,793 "	— 1 "
Mittlere Temperatur		13°	
Dichtigkeit des Drahtes		7,74	
Querschnitt "		0,03263 mm <sup>2</sup>	
Länge "		22,70 m	
Anfangsbelastung		0,491 kg.	

Die Zahlen wurden nach der Formel berechnet:

$$x = 35,2725 p + 0,5725 p^2 - 0,0525 p^3.$$

Als Beweis für die Geringfügigkeit der Nachwirkung mag erwähnt werden, dass in zehn nacheinander folgenden Messungsreihen die durch die Maximalbelastung verursachte Dehnung in keinem Falle mehr als 0,0225 mm von dem Mittelwerthe abwich. 2 Minuten nach der Be- und Entlastung befand sich die Marke durchschnittlich 0,01 mm tiefer, als gerade vor der Belastung.

#### Versuche mit Silberdraht.

Folgende Tabelle stellt das mittlere Resultat von acht Messungsreihen dar:

$p$	$x$ beob.	$x$ ber.	beob. — ber.
0,2 kg	7,898 mm	7,896 mm	+0,002 mm
0,4 "	15,820 "	15,822 "	— 2 "
0,6 "	23,775 "	23,776 "	— 1 "
0,8 "	31,758 "	31,756 "	+ 2 "
1,0 "	39,762 "	39,762 "	± 0 "
Mittlere Temperatur		14°	
Dichtigkeit des Drahtes		10,00	

Querschnitt des Drahtes	0,0687 mm <sup>2</sup>
Länge           "       "	22,69 m
Anfangsbelastung	0,593 kg.

Die Zahlen wurden nach der Gleichung berechnet:

$$x = 39,4030 p + 0,3905 p^2 - 0,0313 p^3.$$

Dieser Draht war nicht so frei von Krümmungen, wie die anderen. Infolgedessen war es nöthig, mit einer verhältnissmässig grossen Anfangsbelastung zu beginnen.

Der Einfluss der Nachwirkung war in der Regel so gering, dass er nicht gemessen werden konnte. Nach jeder Entlastung kehrte die Marke schnell zum Nullpunkte zurück, und das allmähliche Sinken des Nullpunktes erklärte sich fast allein aus einer langsamen Temperaturerhöhung im Beobachtungsraume.

#### Berechnung des wahren Elasticitätsmoduls.

Aus den mitgetheilten Resultaten geht hervor, dass der Elasticitätsmodul in jedem Falle eine Function der Spannung ist. Aus der Gleichung:

$$x = ap + bp^2 + cp^3,$$

welche den Zusammenhang zwischen Dehnung und Belastung angibt, erhält man:

$$\frac{dx}{dp} = a + 2bp + 3cp^2.$$

Hieraus kann man den Modul für jede beliebige Spannung berechnen.

Die fast vollkommene Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung von einer geringen Anfangsbelastung an, macht es höchst wahrscheinlich, dass man die Gleichung rückwärts bis zur Nullbelastung anwenden darf. So werden wir im Stande sein, den wahren Elasticitätsmodul zu bestimmen, den Modul des Körpers, ehe er irgend einer Deformation unterworfen worden ist.

Um diesen wahren Modul zu bestimmen, verfahren wir auf folgende Weise:

Sei  $X_0$  die Verlängerung durch die Anfangsbelastung  $P_0$ .<sup>1)</sup>

1) Für  $P_0$  wird das Gewicht des Rahmens mit Schale und Dämpfer, vermehrt um das halbe Gewicht des Drahtes (höchstens 0,008 kg) gesetzt.

Sei  $X$  die Verlängerung durch das Gesamtgewicht  $P_0 + p$ .  
Dann ist die beobachtete Verlängerung  $x = X - X_0$ .

Sei: (1)  $X = \alpha P + \beta P^2 + \gamma P^3$ ,

also: (2)  $X_0 = \alpha P_0 + \beta P_0^2 + \gamma P_0^3$ .

Gl. (2) subtrahirt von (1) ergibt:

$$(3) \quad x = (-\alpha P_0 - \beta P_0^2 - \gamma P_0^3) + \alpha P + \beta P^2 + \gamma P^3.$$

Die Resultate der Messungen wurden dargestellt unter der Form:

$$(4) \quad \begin{cases} x = \alpha(P - P_0) + b(P - P_0)^2 + c(P - P_0)^3 \\ = (-\alpha P_0 + b P_0^2 - c P_0^3) + (a - 2b P_0 + 3c P_0^2) P \\ \quad + (b - 3c P_0) P^2 + c P^3. \end{cases}$$

Wenn wir die Coefficienten von gleichen Potenzen der Variablen  $P$  in den beiden Ausdrücken für  $x$  in (3) und (4) gleichsetzen, so erhalten wir:

$$\alpha = a - 2b P_0 + 3c P_0^2,$$

$$\beta = b - 3c P_0,$$

$$\gamma = c.$$

Die Gl. (1), welche das Verhältniss zwischen Dehnung und Belastung angibt, wenn man mit Nullbelastung anfängt, wird dann z. B. bei dem Stahldraht:

$$X = 34,672 P + 0,6498 P^2 - 0,0525 P^3$$

und

$$\left(\frac{dX}{dP}\right)_{P=0} = 34,672.$$

Der Elasticitätsmodul für eine unendlich kleine Belastung wird:

$$E = \frac{l}{q} \cdot \frac{dP}{dX},$$

wo  $l$  die Drahtlänge und  $q$  der Querschnitt ist. Also in diesem Falle:

$$E = \frac{22683}{0,03263} \cdot \frac{1}{34,672} = 20050.$$

Die Länge des ungespannten Drahtes  $l$  ergibt sich aus Gl. (2).

Die Gleichungen, welche das Verhältniss zwischen Verlängerung und Belastung angeben, wenn man mit Nullbelastung anfängt, sind folgende:

S t a h l.

$$X = 34,672 P + 0,6498 P^2 - 0,0525 P^3.$$

## Messing.

$$X = 34,924 P + 0,2386 P^2 + 0,1487 P^3.$$

## Silber.

$$X = 38,907 P + 0,4462 P^2 - 0,0313 P^3.$$

## Kupfer.

$$X = 27,461 P + 0,2883 P^2 + 0,0538 P^3.$$

Die Dichtigkeiten, die Querschnitte und die durch die obige Methode berechneten Moduln in kg-Gew./mm<sup>2</sup> sind in der folgenden Tabelle angegeben:

	<i>d</i>	<i>q</i>	<i>E</i>	<i>E</i> I.	<i>E</i> II.
		mm <sup>2</sup>			
Stahl . . . . .	7,74	0,03263	20050	19430	19230
Messing . . . . .	8,42	0,0627	10370	9820	9450
Silber . . . . .	10,00	0,0687	8490	8300	8250
Kupfer . . . . .	8,99	0,0641	12890	12620	12420

Um die Abhängigkeit des Elasticitätsmoduls von der Spannung noch deutlicher zu zeigen, füge ich zwei Columnen hinzu. Die vorletzte gibt den Modul, welchen man erhält, wenn man die von der grössten Mehrbelastung hervorgebrachte Dehnung in Rechnung zieht. Die letzte, wenn man nur die von den letzten 0,2 kg verursachte Zunahme der Dehnung betrachtet. Wie man sieht, ist der wahre Werth des Elasticitätsmoduls des Messingdrahtes beinahe 10 Proc. grösser als der in der letzten Columnne angegebene.

## Der Einfluss der Quercontraction.

Wenn ein Draht so verlängert wird, dass jede Längeneinheit um  $\delta$  zunimmt, so wird der Querschnitt, wenn derselbe ursprünglich  $Q_0$  betrug, gleich:

$$Q_0 (1 - 2\mu \delta).$$

Der Werth von  $\mu$  ändert sich angeblich bei den verschiedenen Körpern von 0 bis 0,5. Angenommen,  $\mu$  habe bei Stahl den Werth 0,294, wie Kirchhoff angibt, so finden wir, dass in den Versuchen mit Stahldraht für die Belastung 1 kg, bei welcher  $\delta = 35,8/22700 = 0,0016$  ist, der Querschnitt =  $Q_0 (1 - 0,0394)$  ist.

Wenn wir den Elasticitätsmodul auf diesen verkleinerten

Querschnitt beziehen wollten, so würden die Coëfficienten unserer Gleichung eine merkliche Aenderung erfahren. Doch pflegt man dies nicht zu thun, sondern auf den Zustand des unbelasteten Drahtes zu beziehen.

Ausserdem ist ja der Zahlenwerth von  $\mu$  nicht sicher bekannt, ja man weiss nicht einmal, ob  $\mu$  für einen Körper constant ist.

#### Dickere Drähte.

Um sicher zu sein, dass die von mir beschriebenen Phänomene nicht auf dünne Drähte beschränkt sind, wurden sorgfältige Messungen mit dickeren Drähten unternommen, bei denen in einigen Fällen Belastungen bis zu 18 kg angewendet wurden. Ohne Ausnahme wurden ähnliche Resultate erzielt. Die Gründe jedoch, weshalb ich die Anwendung von dünnen Drähten vorzog, sind erstens, weil bei diesen die thermischen Effecte schneller verschwinden, zweitens, weil die Be- und Entlastung schneller ausgeführt werden kann, und hierbei die Nachwirkung vollständiger beseitigt wird.

#### Frühere Beobachter.

Da diese Arbeit Resultate ergeben hat, welche von denen früherer Autoren abweichen, so ist es wünschenswerth, nach einer Erklärung für den Widerspruch zu suchen. Es ist offenbar, dass das Vorhandensein von Krümmungen und Knicken in dem Draht  $x/p$  einen zu grossen Werth geben würde, der bei dem Geradwerden des Drahtes allmählich abnimmt. Auf diesen Umstand ist offenbar Stradling's Bemerkung<sup>1)</sup> zurückzuführen, aus welcher ein Anwachsen des Elasticitätsmoduls mit steigender Belastung hervorgehen würde, und wahrscheinlich auch die Thatsache, dass Wertheim bei angelassenem Platin<sup>2)</sup> den Modul mit der Belastung beständig zunehmend fand.

Ferner kann das fast allgemeine Resultat der bisherigen Beobachter, dass  $x/p$  nahe eine Constante ist, auf ähnliche Weise erklärt werden. Die Verminderung des Elasticitäts-

1) Stradling, Wied. Ann. 41. p. 332. 1890.

2) Wertheim, Pogg. Ann. Ergbd. 2. p. 46. 1848.

moduls würde für sich  $x/p$  grösser machen, während das allmähliche Geradwerden des Drahtes den Modul scheinbar verkleinern würde. Das Zusammenwirken dieser beiden Einflüsse würde also den Erfolg haben können, dass  $x/p$  innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler einen constanten Werth aufweist.

#### Besprechung der Resultate.

Was auch das Wesen der Elasticitätskraft sein mag, ob sie eine ursprüngliche Eigenschaft der Materie ist, oder eine abgeleitete Eigenschaft, welche etwa auf eine Rotation der Atome zurückzuführen ist, so ist die Thatsache durch Wertheim<sup>1)</sup> festgestellt worden, dass zwischen der Elasticität und der Dichtigkeit eines Körpers eine nahe Beziehung besteht.

Folgerung I seiner Arbeit behauptet: „Der Elasticitätscoëfficient ist nicht constant für ein und dasselbe Metall; alle Umstände, welche die Dichtigkeit erhöhen, machen ihn grösser, und so umgekehrt.“ Diese Worte gestatten eine Consequenz, welche Wertheim selbst übersehen zu haben scheint, denn Folgerung VII zeigt, dass er eine Aenderung des Elasticitätsmoduls erwartete, erst nachdem die Dichtigkeit des Körpers sich permanent geändert hatte. Wertheim bewies, dass die Dichtigkeit eines Drahtes vor einem Versuche sich nur unbedeutend von seiner Dichtigkeit nach dem Zerreißen unterscheidet. Er schliesst daher, dass in ein und demselben Drahte, sogar wenn er in verschiedenen Gleichgewichtszuständen ist, der Elasticitätsmodul sich nur sehr wenig ändern kann. Indessen ist es doch wahrscheinlich, dass, obschon wegen der Quercontraction die Aenderung der Dichtigkeit gering ist, der mittlere Molecularabstand in der Richtung, in welcher die Spannung wirkt, bedeutender zunimmt. Und es ist wahrscheinlich, dass man die Aenderung des Elasticitätsmoduls weniger der Aenderung der Dichtigkeit des als ein Ganzes betrachteten Körpers zuschreiben sollte, als dieser Aenderung des Molecularabstandes in der Spannungsrichtung. Nach Wertheim's eigener Annahme z. B. wäre in ein und demselben Metall:

$$\text{Elasticitätsmodul} \times a^2 = \text{const.},$$

wo  $a$  der mittlere Molecularabstand ist.

1) Wertheim, l. c. p. 69.

Hieraus würde eine Zunahme von  $a$  eine verhältnissmässig siebenmal grössere Aenderung des Elasticitätsmoduls veranlassen, welche also bei der Dehnung eines Drahtes recht merklich werden kann. Nach meinen Messungen müsste allerdings eine viel höhere Potenz als die siebente angenommen werden.

Wenn es allgemein wahr ist, dass, bei der Zunahme des mittleren Molecularabstandes, der Elasticitätsmodul nach einem bestimmten Gesetz abnimmt, so sollte sich ergeben, dass in denjenigen Metallen, bei welchen die thermischen Ausdehnungscoefficienten die grössten sind, die Abnahme des Elasticitätsmoduls mit der Temperatur am schnellsten stattfindet. Dass dies thatsächlich der Fall ist, ist schon von Miller<sup>1)</sup> und Katzenelsohn<sup>2)</sup> erwähnt worden. Eine weitere Consequenz würde sein, dass, weil bei höheren Temperaturen der Wärmeausdehnungscoefficient grösser wird, die Geschwindigkeit der Abnahme des Moduls hier grösser sein sollte, als bei niederen Temperaturen. Dass dies auch der Fall ist, beweisen die Messungen von F. Kohlrausch und Loomis<sup>3)</sup>, und Pisati.<sup>4)</sup> Ferner würde, wenn ein Körper wie Kautschuk einen negativen thermischen Ausdehnungscoefficient hat, daraus folgen, dass bei Zunahme der Temperatur der Elasticitätsmodul auch zunehmen sollte. Eine eben solche Zunahme des Moduls des Kautschuks hat Miller<sup>5)</sup> beobachtet. Diese Thatsachen und die Resultate meiner Versuche rechtfertigen den Schluss, dass in jedem Falle der Elasticitätsmodul eines Körpers eine Function des Molecularabstandes ist, und dass jede Ursache, sei sie Wärme oder mechanische Kraft, welche diesen Molecularabstand vergrössert, eine Verkleinerung des Elasticitätsmoduls zur Folge hat.

Diese Beziehung, hier zum erstenmal allgemein ausgesprochen, hat meines Wissens keine Ausnahme, welche sich nicht durch Beobachtungsfehler erklären lässt.

Es ist von Interesse, zu bemerken, dass in vielen Fällen die Wahrscheinlichkeitsrechnung im Stande ist, aus den von

1) Miller, Beibl. 11. p. 211. 1887.

2) Katzenelsohn, Beibl. 12. p. 307. 1888.

3) F. Kohlrausch u. Loomis, Pogg. Ann. 141. p. 498. 1870.

4) Pisati, Beibl. 1. p. 305. 1877.

5) Miller, l. c.

Wertheim gemachten Messungen ähnliche Resultate wie die meinigen abzuleiten. Die folgenden Werthe des Elasticitätsmoduls bei reinem Gold (Wertheim, l. c. p. 30) und reinem Silber (p. 45) zeigen ohne weiteres eine deutliche Abnahme bei steigender Belastung.

<i>P</i>	Gold	Silber	<i>P</i>	Gold	Silber
3 kg	7030	—	7 kg	5340	6476
4 "	6391	—	8 "	5291	7555
5 "	5021	7701	9 "	4972	7213
6 "	5492	7578	10 "	5140	7123

In anderen Fällen, z. B. in den Messungen mit Kupfer (p. 35) und Silber (p. 31), wo nebeneinander stehende Werthe oft um 10 Proc. verschieden sind, müsste die Wahrscheinlichkeitsrechnung angewendet werden.

In den schon vorhin erwähnten Messungen mit angelasemem Platin kann die umgekehrte Tendenz wahrscheinlich durch eine Krümmung des Drahtes erklärt werden.

Ob in der Biegemethode eine Abhängigkeit zwischen dem Elasticitätsmodul und der Belastung wahrgenommen werden kann, habe ich nicht untersucht. Weil aber die Compression über der mittleren Schicht der Ausdehnung unter derselben gleich ist, und folglich keine, oder höchstens eine sehr geringe Dichtigkeitsänderung stattfindet, ist es wahrscheinlich, dass in diesem Falle keine Aenderung des Elasticitätsmoduls beobachtet werden kann.

Einige Beziehungen der von mir gefundenen Ergänzung des Dehnungsgesetzes zu sonstigen Gesetzen und andere im Verlaufe meiner Versuche beobachtete Phänomene werde ich bei einer anderen Gelegenheit besprechen.

### Folgerungen.

I. Das gewöhnlich angenommene Verlängerungsgesetz  $x = \alpha P$ , wonach die Dehnung eines Drahtes  $x$  der Belastung  $P$  proportional sein soll, ist nur eine Annäherung.

II. Das Verhältniss zwischen Dehnung und Belastung lässt sich durch eine Gleichung folgender Form ausdrücken:

$$X = \alpha P + \beta P^2 + \gamma P^3.$$



III. Der Elasticitätsmodul des nicht deformirten Körpers berechnet sich mit Hülfe der Gleichung:

$$\left(\frac{dX}{dP}\right)_{P=0} = \alpha.$$

IV. Die auf diese Weise berechneten wahren Elasticitätsmoduln können bis 10 Proc. grösser sein, als die auf gewöhnlichem Wege ermittelten. Es wird daher nothwendig sein, physikalische Constanten, die von dem Elasticitätsmodul abhängen, neu zu berechnen.

Physikal. Inst. der Univ. Strassburg, den 11. Juli 1891.